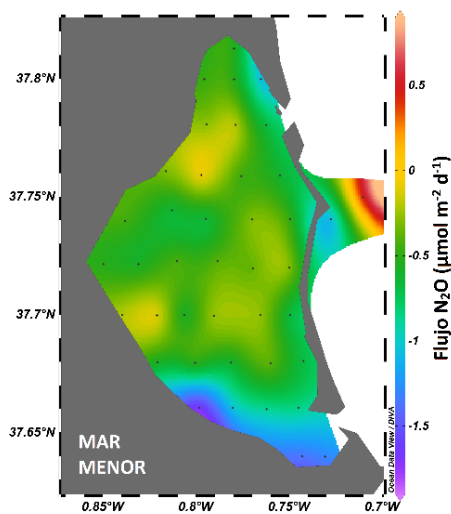


# TRANSFERENCIA DE GASES CON EFECTO INVERNADERO A TRAVÉS DE LA INTERFASE AGUA-ATMÓSFERA EN EL MAR MENOR

PCEO. GRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES-QUÍMICA



*Beatriz E. Vallejo Jurado*

*2018/2019*

Tutores: Jesús Forja Pajares y Teodora Ortega Díaz.  
Departamento de Química Física. Universidad de Cádiz.



# **TRANSFERENCIA DE GASES CON EFECTO INVERNADERO A TRAVÉS DE LA INTERFASE AGUA-ATMÓSFERA EN EL MAR MENOR**

TRABAJO FIN DE GRADO

Realizado en el Departamento de Química Física en la Facultad de Ciencias del Mar y  
Ambientales

Universidad de Cádiz

Memoria del Trabajo de Fin de Grado presentada por la alumna Beatriz Vallejo Jurado,  
para optar al PCEO Grado en Ciencias Ambientales - Química

Puerto Real, a 1 febrero de 2019

Fdo. Beatriz Vallejo Jurado



Jesús Forja Pajares, Catedrático de Universidad del Departamento Química Física y Teodora Ortega Díaz, Profesora Titular del Departamento de Química Física de la Universidad de Cádiz,

HACEN CONSTAR:

Que el Trabajo Fin de Grado titulado “Transferencia de gases con efecto invernadero a través de la interfase agua-atmósfera en el Mar Menor”, constituye la memoria que presenta Beatriz Vallejo Jurado, para optar al doble título PCEO Grado en Ciencias Ambientales-Química y ha sido íntegramente realizado en los laboratorios del Departamento de Química Física de esta Universidad, bajo tutorización conjunta. Dicho trabajo reúne las condiciones exigidas para optar al doble título PCEO Grado en Ciencias Ambientales-Química.

Puerto Real, a 1 de febrero de 2019

Fdo. Jesús Forja Pajares

Fdo. Teodora Ortega Díaz



El presente trabajo se ha realizado en el seno del grupo de investigación OCOL (Oceanografía y Contaminación del Litoral, PAI nº RNM 144) del Departamento de Química Física de la Universidad de Cádiz. Esta investigación ha sido financiada parcialmente por el contrato “Estudio biogeoquímico de los fondos del Mar Menor (OT2018/024)”.





## **Agradecimientos**

Al Centro Oceanográfico de Murcia por conceder el uso de sus instalaciones durante las campañas. Al mejor equipo de Departamento posible, en especial a Jesús, Dori y Ana. A mi familia y amigos.



## Índice

1. Resumen.....	1
2. Abstract.....	2
3. Introducción.....	3
3.1. Principales gases con efecto invernadero en la atmósfera.....	3
3.2. Los océanos y su papel en el calentamiento global.....	5
3.3. Reactividad de los gases invernadero en los sistemas marinos.....	6
3.3.1. Equilibrios del carbono inorgánico disuelto en el agua de mar.....	6
3.3.2. Reactividad del carbono.....	8
3.3.3. Reactividad del metano.....	10
3.3.4. Reactividad del óxido nitroso.....	10
3.4. El sistema costero del Mar Menor.....	11
4. Objetivos.....	17
5. Material y métodos.....	19
5.1. Toma de muestras.....	19
5.1.1. Columna de agua.....	20
5.1.2. Descripción de la cámara bentónica.....	21
5.2. Tratamiento de muestras y métodos analíticos.....	22
5.3. Cuantificación de flujos.....	26
5.3.1. Flujos agua-atmósfera.....	26
5.3.2. Flujos bentónicos.....	27
5.4. Análisis estadístico.....	27
6. Resultados y discusión.....	29
6.1. Columna de agua.....	29
6.1.1. Variables físicas.....	29
6.1.2. Factores que controlan la distribución de los gases con efecto invernadero.....	33
6.2. Flujos agua- atmósfera.....	45
6.3. Flujos bentónicos.....	49
7. Conclusiones.....	57
8. Bibliografía.....	59
9. Anexos.....	67



## 1. RESUMEN

El Mar Menor es una laguna costera con un alto grado de confinamiento y sometida a una gran presión antrópica. En 2015 se genera una alarma social por el deterioro de sus aguas debido a la proliferación de fitoplancton, y se plantean diferentes estudios que permitan un seguimiento del estado ambiental del sistema. Este estudio se centra en la caracterización de los procesos que afectan al intercambio de gases con efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ) a través de la interfase agua-atmósfera. Para ello, se han realizado 2 campañas en situación de invierno y verano de 2018, donde además de la distribución de estos gases en la columna de agua, se ha evaluado su intercambio con el sedimento, así como un conjunto de variables complementarias que permitan una mejor interpretación de los procesos que afectan a sus concentraciones (salinidad, temperatura, concentraciones de oxígeno disuelto y clorofila). A partir de los valores de pH y alcalinidad total de la columna de agua se ha determinado la presión parcial de  $\text{CO}_2$ , mientras que la concentración de  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  se ha cuantificado por cromatografía de gases.

Los resultados indican que el sistema se encuentra sobresaturado de  $\text{CO}_2$  y por tanto, el Mar Menor actúa como fuente emitiendo de forma global  $1,5 \cdot 10^8 \text{ mol CO}_2 \text{ año}^{-1}$ . El flujo de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera es menor en verano, como consecuencia de una mayor actividad fotosintética de las praderas de fanerógamas. Respecto al  $\text{CH}_4$  se produce un aumento de la concentración en verano debido a una intensificación de los procesos de mineralización de la materia orgánica con la temperatura. El sistema se encuentra sobresaturado de  $\text{CH}_4$  y actúa como fuente hacia la atmósfera emitiendo  $4,0 \cdot 10^5 \text{ mol CH}_4 \text{ año}^{-1}$ . Por otro lado, el Mar Menor se encuentra subsaturado de  $\text{N}_2\text{O}$  debido a su consumo en los procesos de desnitrificación, por lo actúa como un sumidero, capturando  $3,5 \cdot 10^4 \text{ mol N}_2\text{O año}^{-1}$ .

## 2. ABSTRACT

Mar Menor is a coastal lagoon with a high degree of confinement and subjected to a great anthropic pressure. In 2015, a social alarm was generated because of its waters degradation, due to the proliferation of phytoplankton. As a consequence, different studies were proposed to control the environmental status of the system. This study focuses on the characterization of the processes affecting the exchange of greenhouse gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ) through the water-atmosphere interface. Two campaigns have been carried out in winter and summer of 2018 to evaluate the distribution of these gases in the water column and their exchange with the sediment, as well as a set of complementary variables that allow a better interpretation of the processes that affect their concentrations (salinity, temperature, dissolved oxygen concentration and chlorophyll). The partial pressure of  $\text{CO}_2$  has been determined from the pH and total alkalinity values of the water column, while the concentration of  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  has been quantified by gas chromatography.

The results indicate that the system is oversaturated with  $\text{CO}_2$  and therefore, Mar Menor acts as a source of this gas emitting  $1.5 \cdot 10^8 \text{ mol CO}_2 \text{ year}^{-1}$  globally. The fluxes of  $\text{CO}_2$  into the atmosphere are lower in summer, as a result of the increase of the photosynthetic activity of phanerogams meadows. Regarding to  $\text{CH}_4$ , there is an increase of the concentration in summer due to an intensification of mineralization processes of organic matter with temperature. The system is supersaturated with  $\text{CH}_4$  and acts as a source to the atmosphere emitting  $4.0 \cdot 10^5 \text{ mol CH}_4 \text{ year}^{-1}$ . On the other hand, Mar Menor is undersaturated by  $\text{N}_2\text{O}$  due to its consumption in denitrification processes, acting as a sink, capturing  $3.5 \cdot 10^4 \text{ mol N}_2\text{O year}^{-1}$ .

### 3. INTRODUCCIÓN

#### 3.1. Principales gases con efecto invernadero en la atmósfera

Alrededor de un 50% del total de la radiación electromagnética que entra en la atmósfera ( $342 \text{ Wm}^{-2}$ ) procedente del Sol, es absorbida por la superficie terrestre convirtiéndose en calor. Parte de esta energía se reemite hacia el exterior en forma de radiación infrarroja (Baird, 2001), que puede ser absorbida por gases presentes en la atmósfera terrestre (Anexo I). Tras la absorción de la radiación electromagnética por estos gases, parte de esta energía ( $155 \text{ Wm}^{-2}$ ) es redirigida hacia la Tierra, calentando la superficie y el aire. Este fenómeno es el que se conoce como efecto invernadero y es responsable de que la temperatura media de la Tierra sea de unos  $15^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  mayor que la esperada si no existiera este proceso (Mackenzie, 1999). Los principales gases con efecto invernadero son el vapor de agua, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), el metano ( $\text{CH}_4$ ), el óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), los clorofluorocarbonos (CFC) y el ozono ( $\text{O}_3$ ).

El  $\text{CO}_2$  es el gas con efecto invernadero más importante debido a su mayor concentración en la atmósfera, esto hace que el forzamiento radiativo del  $\text{CO}_2$  sea de  $1,82 \text{ Wm}^{-2}$ , valor superior a los  $0,97$  y  $0,17 \text{ Wm}^{-2}$  del  $\text{CH}_4$  y del  $\text{N}_2\text{O}$ , respectivamente. Cabe destacar que la capacidad de absorción de la radiación infrarroja del  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  es 21 y 298 veces mayor que la del  $\text{CO}_2$ . Por otro lado, el tiempo de residencia de las moléculas de  $\text{CO}_2$  es de 50-200 años frente a los 12 y los 121 años del  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  (IPCC, 2013).

Otros gases como el  $\text{O}_3$  troposférico y los CFC poseen una gran capacidad de absorción de la radiación infrarroja emitida por la Tierra, no obstante, se encuentran a baja concentración en la atmósfera, del orden de partes por trillón (Baird, 2001). El vapor de agua posee especial relevancia debido a su gran capacidad de absorción, sin embargo, su concentración depende de numerosos factores indirectos climáticos y su estudio es de gran complejidad (OMM, 2011).

El estudio del  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y el  $\text{N}_2\text{O}$  tiene un gran interés debido a su relación con las actividades antropogénicas. Cabe destacar que el  $\text{N}_2\text{O}$  no sólo es un potente gas con efecto invernadero, sino que también participa en la destrucción del ozono estratosférico (Crutzen, 1970).

Las emisiones antropogénicas de gases con efecto invernadero han aumentado considerablemente desde la era preindustrial hasta la actualidad debido al crecimiento económico y demográfico (Figura 1). De hecho, la concentración de  $\text{CO}_2$  en el aire ha aumentado de 280 a 400 ppm desde la era industrial hasta 2018, en el caso del  $\text{CH}_4$  de 700 a 1850 ppb y el  $\text{N}_2\text{O}$  de 275 a 330 ppb (OMM, 2018).

El aumento de la concentración atmosférica de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O ha tenido como consecuencia un efecto de calentamiento sobre la superficie terrestre de 2.3 W/m<sup>2</sup> para el periodo de 1750-2011 (IPCC, 2013).

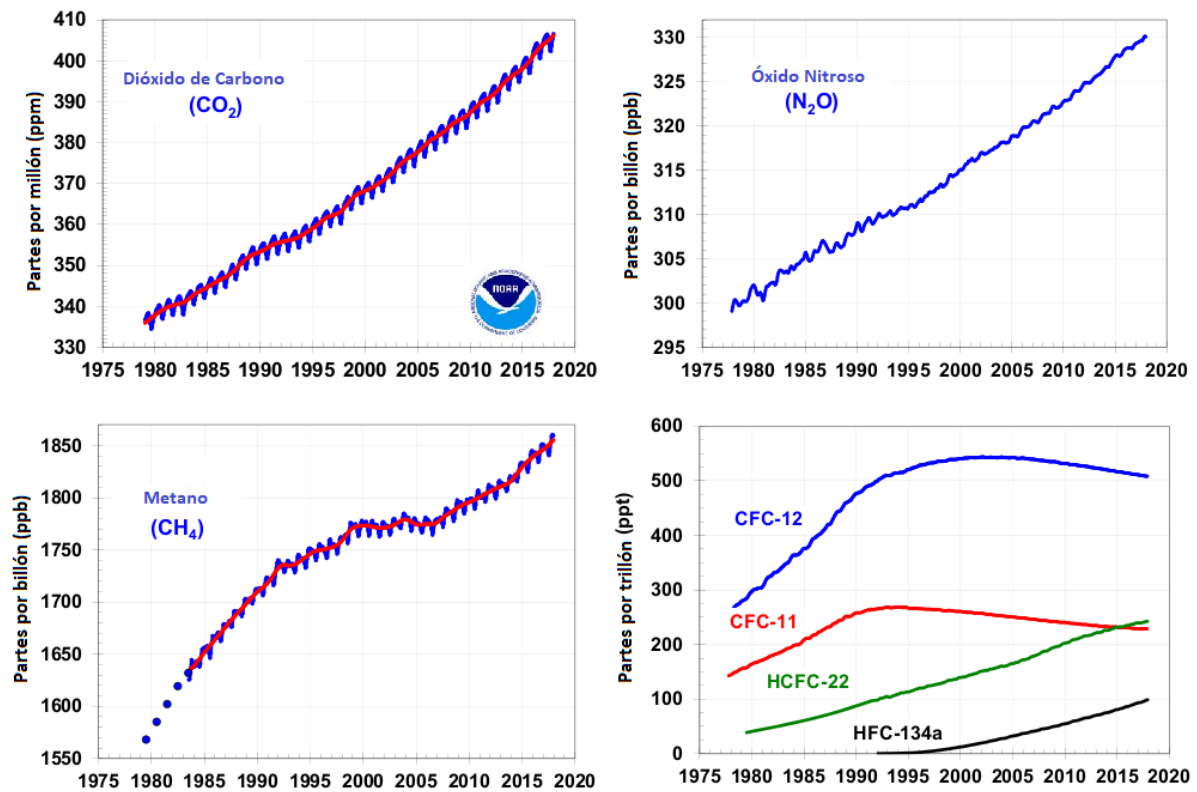


Figura 1. Aumento de la concentración de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O y CFC desde la época preindustrial hasta el año 2018 (Fuente: adaptado de NOAA, 2018).

Desde la era industrial se ha observado un aumento de la temperatura media global, una mayor frecuencia en las olas de calor y en los episodios de precipitación extrema, un aumento del nivel medio global del mar y un aumento de la acidez en los océanos, dificultando el proceso de calcificación de los organismos marinos. Además, esto afecta a la calidad de los recursos hídricos, modificando las áreas de distribución de muchas especies y cambiando, entre otros, los rendimientos de la pesca, y perjudicando en general el estado de los servicios ecosistémicos (IPCC, 2013).

La entrada en vigor del Protocolo de Kyoto evidenció la relevancia de cuantificar las fuentes y sumideros de gases con efecto invernadero para poder realizar una adecuada gestión de los sistemas (Noble y Scholes, 2001). En el Acuerdo de París (2016) se volvió a remarcar la importancia de dichos estudios.



### 3.2. Los océanos y su papel en el calentamiento global

Los océanos regulan el clima del planeta mediante un intercambio continuo de calor y de gases con efecto invernadero con la atmósfera (Sarmiento y Gruber, 2006). Desde el periodo preindustrial, la tasa de calentamiento de la superficie del océano es de 0,09 - 0,13 °C por década (IPCC, 2013).

Aunque las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> han aumentado considerablemente, su concentración en la atmósfera es menor a la esperada. Esto es debido a la capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> que presentan los océanos, siendo un importante sumidero a escala global y capturando  $2,3 \pm 0,7$  Pg C año<sup>-1</sup>, lo que supone aproximadamente el 30% de las emisiones antropogénicas actuales (IPCC, 2013). No obstante, que una región oceánica concreta se comporte como fuente o sumidero de CO<sub>2</sub> depende de una serie compleja de procesos físicos y biogeoquímicos (González Dávila, 2010). Un ejemplo de ello son las zonas costeras, las cuales poseen una gran variabilidad espacial y temporal de los flujos de CO<sub>2</sub>. Actualmente existe una gran controversia sobre si estas zonas actúan como fuente o sumidero de CO<sub>2</sub>, por lo que requieren un estudio detallado (Ferrón, 2009; Laurelle et al., 2010).

Existen evidencias de que el flujo de CO<sub>2</sub> desde la atmósfera a los océanos está disminuyendo debido al continuo aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> en el agua y, por tanto, el sumidero oceánico está sufriendo cambios a escala global (Le Quéré et al., 2009).

Por el contrario, los océanos actúan de forma global como fuentes de CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O a la atmósfera (Seitzinger et al., 2000). En lo que respecta al CH<sub>4</sub>, el océano desempeña un papel minoritario liberando el 7% de las emisiones totales (5 Tg CH<sub>4</sub> año<sup>-1</sup>) (Kirschke et al., 2013), de las cuales el 75% tiene lugar en las zonas costeras (Bange, 2006). Respecto al N<sub>2</sub>O, los océanos emiten 3,8 Tg N año<sup>-1</sup> (IPCC, 2013), que constituye aproximadamente el 29% de las emisiones globales a la atmósfera (Seitzinger et al., 2000). Los ríos, estuarios y plataformas continentales representan aproximadamente el 35% del total de las emisiones acuáticas de N<sub>2</sub>O (Seitzinger et al., 2000).

Aunque las zonas costeras representan sólo el 7% de la superficie total del océano, tienen un papel importante en los ciclos biogeoquímicos debido a que son zonas de gran dinamismo por el intenso intercambio de nutrientes y materia orgánica con los continentes (Wollast, 1998).

Además, las áreas costeras son los sistemas marinos más vulnerables debido a que poseen una fuerte presión humana al soportar el 60% de la población mundial (De Andrés y Barragán, 2016) junto con vertidos industriales, agrícolas y procedentes de actividades de ocio, lo que conlleva una alteración de los ciclos biogeoquímicos. Todo esto hace que cada vez se tenga un mayor interés en estudiar estos sistemas (Cai, 2011; Sierra et al., 2017).

### 3.3. La reactividad de los gases invernadero en los sistemas marinos

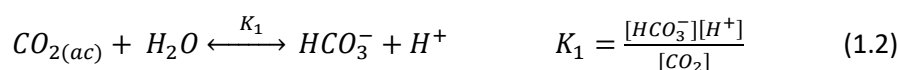
#### 3.3.1. Equilibrios del carbono inorgánico disuelto en el agua de mar

Los océanos capturan CO<sub>2</sub> a través de su intercambio a través de la interfase atmósfera-océano, y posteriormente lo transporta al océano profundo como parte de la circulación oceánica global. Este mecanismo es conocido como la bomba de solubilidad o bomba física (Broecker, 1991). Una vez que el CO<sub>2</sub> entra en el océano se transforma en su mayoría en carbonato o bicarbonato y otra pequeña fracción se incorpora en la materia orgánica (Wanninkhof y Feely, 1998).

El CO<sub>2</sub> se incorpora a la materia orgánica mediante el mecanismo denominado bomba biológica, por el cual, en la capa fótica la actividad fotosintética del fitoplancton fija el CO<sub>2</sub> pasando a formar parte de la cadena trófica como carbono orgánico particulado (Takahashi, 1989). Hay muchos organismos marinos capaces de transformar el carbono inorgánico en carbono orgánico, como el fitoplancton, que contribuye con un 95% a la producción primaria, las algas bentónicas, las macroalgas o los productores simbióticos como los corales (Broecker, 1991).

A medida que el carbono particulado cae a través de la columna de agua, se libera nuevamente carbono inorgánico a mayores profundidades debido a la oxidación bacteriana de los tejidos orgánicos o por la disolución del carbonato cálcico biogénico (Takahashi, 1989). El calentamiento global y la acidificación oceánica afectan a la velocidad con la que la materia orgánica se remineraliza y el carbonato cálcico se disuelve en la columna de agua (Le Quéré et al., 2009).

Es relevante el estudio termodinámico del sistema del carbono inorgánico en el agua de mar para conocer la distribución de las especies y predecir cambios en función de las condiciones del medio. Los principales equilibrios en fase acuosa son (Dickson et al., 2007):



donde K<sub>0</sub> es la constante de solubilidad del CO<sub>2</sub>, pCO<sub>2</sub> es la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el medio marino, y K<sub>1</sub> y K<sub>2</sub>, la primera y segunda constante de disociación del carbónico, respectivamente. Estas constantes son función de la temperatura, la salinidad y la presión. Existen diferentes expresiones empíricas que expresan la dependencia de las constantes del carbónico con la

temperatura y la salinidad del medio. Estas expresiones están determinadas en diferentes medios (agua de mar natural y artificial) y en distintas escalas de pH. Según la expresión utilizada se producen variaciones significativas en la concentración de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (Park, 1969).

Las concentraciones de las especies  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{CO}_2$  se suelen obtener generalmente a partir de las correspondientes constantes termodinámicas ( $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ ), la alcalinidad total ( $A_T$ ) y el pH. La alcalinidad total ( $A_T$ ) es una magnitud experimental que se define como la cantidad de ácido fuerte que es necesario para transformar todo el carbono inorgánico presente en el medio en  $\text{CO}_2$ . En el agua de mar, considerando los principales equilibrios ácido-base presentes, la alcalinidad total se define como (Dickson, 1981):

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO(OH)}_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{H}^+] \quad (1.4)$$

La alcalinidad de carbonato ( $A_c$ ) nos informa de la contribución de las especies del carbónico a la  $A_T$  y viene dada por la siguiente expresión:

$$A_c = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (1.5)$$

$$A_T = A_c + [\text{especies minoritarias}] \quad (1.6)$$

La alcalinidad total es un parámetro que ha sido usado como trazador en el estudio de masas de agua ya que tradicionalmente se ha considerado conservativo (Goyet y Brewer, 1993). No obstante, en sistemas costeros puede variar debido a procesos como la nitrificación, desnitrificación, fotosíntesis/respiración y disolución/precipitación de carbonato cálcico.

El pH de las aguas naturales es un parámetro clave para describir el equilibrio de los distintos sistemas ácido-base del sistema. En la actualidad se utilizan tres escalas de pH en agua de mar: la escala “Libre”, la escala de “Concentración Total del Ion Hidrógeno”, y la escala del “Agua de Mar” (SWS). La diferencia entre ellas se debe a la naturaleza de las disoluciones reguladoras usadas para la calibración.

El carbono inorgánico disuelto (CID) es la suma de todas las especies del carbónico en disolución y se define como:

$$CID = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1.7)$$

Se puede obtener a partir de las correspondientes constantes termodinámicas ( $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ ), la alcalinidad total ( $A_T$ ) y el pH utilizando la siguiente expresión:

$$CID = A_C \cdot \frac{1 + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_1}}{1 + 2K_2/[H^+]} \quad (1.8)$$

De forma similar al CID, las especies del carbónico pueden calcularse a partir de las siguientes expresiones:

$$[HCO_3^-] = A_C \cdot \frac{1}{1 + 2K_2/[H^+]} \quad (1.9)$$

$$[CO_3^{2-}] = A_C \cdot \frac{K_2/[H^+]}{1 + 2K_2/[H^+]} \quad (1.10)$$

$$[CO_2] = A_C \cdot \frac{[H^+]}{K_1(1 + 2K_2/[H^+])} \quad (1.11)$$

$$pCO_2 = A_C \cdot \frac{[H^+]}{K_0 K_1 (1 + 2K_2/[H^+])} \quad (1.12)$$

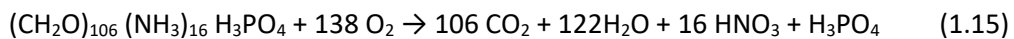
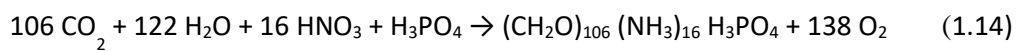
En el sistema del carbónico también interviene los equilibrios de disolución y precipitación del carbonato cálcico ( $CaCO_3$ ) (Broecker, 1991). Así pues, otra variable de interés es el grado de saturación del  $CaCO_3$  ( $\Omega$ ), que se define como:

$$\Omega = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{sp}} \quad (1.13)$$

donde  $K_{sp}$  es el producto de solubilidad del  $CaCO_3$ . Valores de  $\Omega > 1$  indican condiciones de sobresaturación y valores de  $\Omega < 1$  representan condiciones de subsaturación de  $CaCO_3$ , favoreciéndose su disolución.

### 3.3.2. Reactividad del carbono

La producción primaria y la degradación aerobia de la materia orgánica son los principales procesos responsables de la distribución de  $CO_2$  en las aguas superficiales de los ecosistemas marinos (Cai, 2011). Si se considera la relación elemental propuesta por Redfield et al. (1963) para representar la materia orgánica media planctónica, la fotosíntesis (1.14) y la degradación aerobia (1.15) la podemos representar a partir de las siguientes ecuaciones:



Por lo tanto, el ciclo del carbono orgánico e inorgánico están íntimamente ligados por la producción primaria y la remineralización de la materia orgánica (Mackenzie et al., 2004).

La materia orgánica en la columna de agua se genera fundamentalmente en las aguas superficiales debido a la actividad fitoplactónica. Se estima que sólo un 25% de esta materia orgánica accederá al sedimento, y el resto será degradada en la columna de agua (Sarmiento y Gruber, 2006). Tras la deposición de la materia orgánica en el sedimento oceánico se produce la descomposición microbiana mediante la cual, diferentes organismos utilizan la materia orgánica como fuente de energía. Esta degradación se produce mediante una secuencia de reacciones enzimáticas en el sedimento en base a la presencia de diferentes aceptores de electrones (Froelich et al., 1979). Estas reacciones, siguen la secuencia recogida en la Tabla 1.

La degradación de la materia orgánica da lugar a la producción de carbono inorgánico, nutrientes y gases como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O en los sedimentos, que se liberan posteriormente a la columna de agua. La oxidación aerobia, producida en la superficie del sedimento, es el proceso de degradación más eficiente. Por debajo de la zona aerobia del sedimento se producen una serie de reacciones bacterianas anaerobias como la desnitrificación, la reducción de óxidos de Mn y Fe, la sulfatorreducción y la metanogénesis (Jørgensen, 1996).

Tabla 1. Principales reacciones de mineralización de la materia orgánica en función de la eficiencia de los aceptores de electrones como oxidantes.

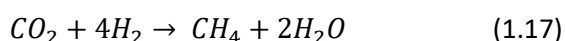
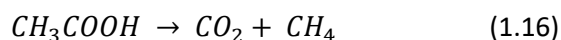
<i>Nombre</i>	<i>Reacción</i>
Degradación aerobia	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Desnitrificación	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 5\text{HCO}_3^- + 2\text{N}_2 + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
Reducción de óxidos de Mn	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{OH}^-$
Reducción de óxidos de Fe	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{HCO}_3^- + 4\text{Fe}^{2+} + 7\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
Sulfatorreducción	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + 2\text{HS}^-$
Metanogénesis	$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$

En procesos como la nitrificación/desnitrificación y la metanogénesis se producen gases invernadero como N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>, respectivamente, además del CO<sub>2</sub> que es el principal producto de la descomposición de la materia orgánica (Burgos, 2018a). El aumento de las entradas de materia orgánica a las zonas costeras y el cambio climático se encuentran íntimamente relacionados ya que la mineralización de

la materia orgánica da lugar a un aumento de concentración de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> en la columna de agua.

### 3.3.3. Reactividad del metano

El CH<sub>4</sub> en el medio marino se produce por la metanogénesis, un proceso microbiano estrictamente anaerobio, que utiliza acetato o CO<sub>2</sub> como sustratos (Reeburgh, 2007).



Los sedimentos son ambientes reductores con condiciones propicias para que se produzca la metanogénesis (Middelburg et al., 2002). Por otro lado, también se genera en los intestinos de animales marinos y en microentornos anóxicos de partículas de materia orgánica o pellets fecales en la columna de agua (De Angelis y Lee, 1994).

Las bacterias sulfatorreductoras compiten con las metanogénicas por los mismos sustratos, aunque la sulfatorreducción se produce de forma predominante mientras que exista de sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) en el agua intersticial de los sedimentos marinos (Capone and Kiene, 1988). Además, el sulfato puede actuar oxidando al metano presente en el sedimento (Burdige y Komada, 2011).

La concentración de CH<sub>4</sub> en los sistemas costeros depende de diferentes parámetros ambientales como la presencia o ausencia de vegetación, la profundidad, el grado de mezcla de la columna de agua, la salinidad, la temperatura y la turbidez (Borges y Abril, 2011).

Por otro lado, en el medio marino el metano puede ser de origen no biogénico ya sea por la presencia de estructuras geológicas como volcanes de fango o por la disolución de los hidratos de gas (Judd et al, 2002).

### 3.3.4. Reactividad de óxido nitroso

Las emisiones de N<sub>2</sub>O a la atmósfera son debidas a los procesos microbianos de nitrificación y desnitrificación que se producen en los sistemas acuáticos (Bange et al., 2006). La nitrificación consiste en la oxidación aerobia de amonio a nitrato, a través de intermediarios como hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH) y nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). En este proceso se forma N<sub>2</sub>O como producto secundario de la reacción a partir de hidroxilamina o de óxido de nitrógeno (II) (Figura 2). Este proceso tiene lugar tanto en la columna de agua como en la zona óxica de los sedimentos (Arp y Stein, 2003). Sin embargo, el proceso de desnitrificación está restringido a la parte anóxica del sedimento. Este proceso consiste

en la reducción anaerobia de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) hasta producirse nitrógeno gas ( $\text{N}_2$ ) y en la que el  $\text{N}_2\text{O}$  aparece como un intermedio (Figura 2) (Bange, 2008).

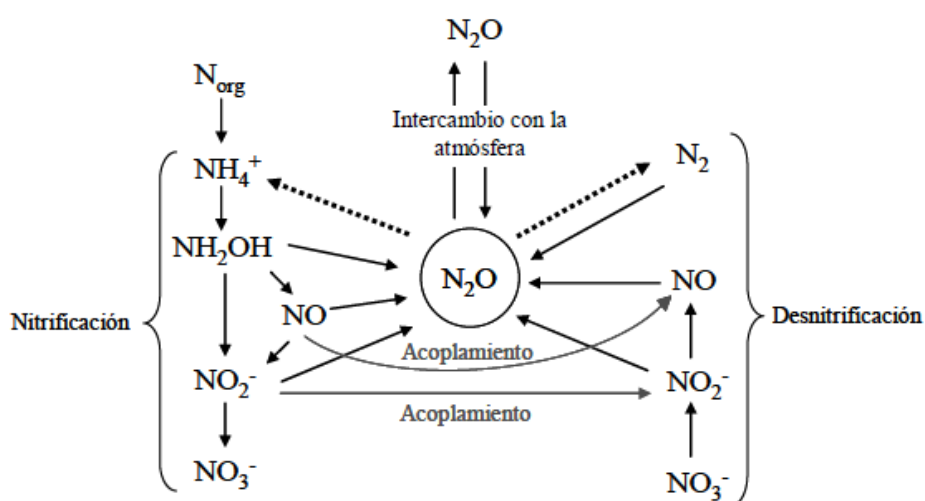


Figura 2. Esquema de los procesos que afectan a la distribución de  $\text{N}_2\text{O}$  en los sistemas costeros. Las flechas discontinuas indican la reducción de  $\text{N}_2\text{O}$  durante la fijación de  $\text{N}_2$  (Fuente: adaptado de Bange, 2008).

En los sistemas costeros, la materia orgánica y los nutrientes aumentan debido a los vertidos urbanos e industriales y al uso de fertilizantes. Las condiciones de eutrofización debida al exceso de nutrientes como los nitratos dan lugar a una mayor formación de óxido nitroso (Jassal et al., 2011).

### 3.4. El sistema costero del Mar Menor

El Mar Menor es la mayor laguna costera hipersalina de Europa ( $135 \text{ km}^2$ ). Está situada en el litoral de la Región de Murcia, y se encuentra separado del Mar Mediterráneo por un cordón arenoso de 22 km de longitud conocido como la Manga. Ambos mares se comunican por tres canales que se encuentran a lo largo del cordón arenoso (Figura 3) (León y Bellido, 2016).

La escasa profundidad del Mar Menor hace que el intervalo de temperatura del agua varíe desde  $10^\circ\text{C}$  en invierno a  $31^\circ\text{C}$  en verano (Belandó et al., 2017). La salinidad de la laguna es elevada, varía entre 42 y 47, lo que es debido fundamentalmente a la baja precipitación ( $< 300 \text{ mm año}^{-1}$ ), al limitado intercambio de agua con el Mediterráneo y a las elevadas tasas de evaporación características de un clima semiárido (Martínez-Alvarez et al., 2011).

A pesar de la escasa profundidad de la columna de agua y que los vientos predominantes hacen circular las masas de agua, no se promueve la mezcla en la columna de agua (Figura 4) (Arévalo, 1988).



Figura 3. Imagen del Mar Menor (Fuente: Google Earth).

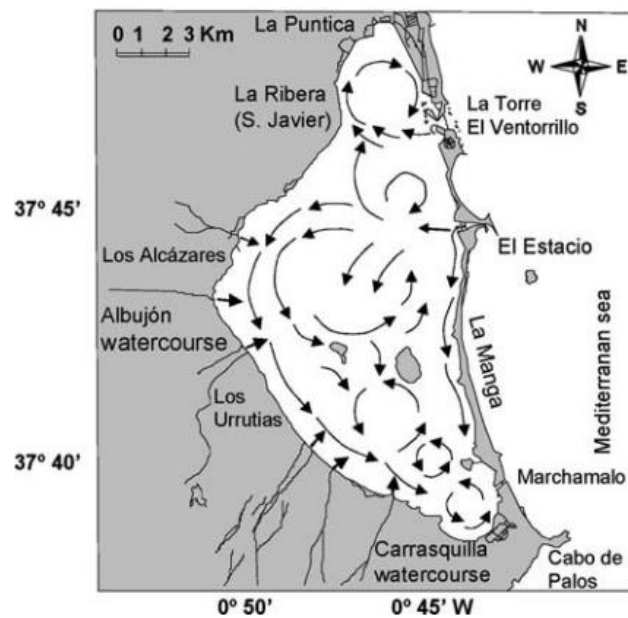


Figura 4. Principales cursos de agua conectados al Mar Menor y patrones de circulación de la columna de agua dentro de la laguna (Fuente: Fraile et al., 2017).



El Mar Menor, es un sistema altamente productivo y heterogéneo desde el punto de vista físico-químico y biológico, albergando una gran diversidad de ecosistemas. Además, posee especies emblemáticas como el caballito de mar (*Hippocampus guttulatus*), el pez fartet (*Aphanius iberus*) y praderas de fanerógamas marinas (*Cymodocea nodosa* y *Zostera noltii*) (León y Bellido, 2016).

El tiempo de permanencia del agua en la laguna es de 1,5 y 2 años (Fraile et al., 2017). Esto hace que el sistema sea muy vulnerable a los impactos de la actividad humana ya que es un cuerpo de agua semicerrado con bajas tasas de renovación. Debido a esto y a la presencia de especies emblemáticas, la laguna cuenta con un elevado número de figuras de protección ambiental. La laguna y los humedales de su entorno se encuentran incluidos en la Lista Ramsar de Humedales de Importancia Internacional, Zona Especialmente Protegida de Importancia para el Mediterráneo (ZEPIM), Zona de Especial Protección para las Aves (ZEPA), Lugar de Importancia Comunitaria (LIC) dentro de la red de espacios protegidos de la red NATURA 2000 y Espacio Natural Protegido por el Gobierno de la Región de Murcia (León y Bellido, 2016).

A pesar de su singularidad y de su fragilidad ecológica, en el entorno del Mar Menor se concentran un elevado número de usos y actividades que producen una gran presión en el ecosistema y que han llevado a su deterioro (Velasco et al, 2018). El aumento de la población, especialmente en verano (200.000 turistas año<sup>-1</sup>), junto con un deficiente tratamiento de las aguas residuales de las comunidades costeras provocan un gran impacto sobre la laguna.

No obstante, es la agricultura intensiva la principal presión sobre el sistema (Pedraza et al., 2015). Al respecto, las aguas excedentarias agrícolas desembocan en el Mar Menor a través de varias ramblas, entre ellas la de Albuñón a través de la cual entra el 70% del total anual de agua en la laguna (Moreno-González et al., 2013). Estas aguas poseen una elevada carga de nutrientes, sobre todo nitratos y compuestos de fósforo debido a los fertilizantes agrícola, y su entrada puede desencadenar procesos de eutrofización que favorece un desarrollo excesivo de la producción primaria, lo que conduce a la proliferación de algas y fanerógamas de crecimiento rápido, y finalmente, a que el sistema se encuentre dominado por el fitoplancton (Gamito et al., 2005).

El aumento de la concentración de nitratos en el agua han desencadenado la proliferación de dos especies de medusas (*Cotylorhiza tuberculata* y *Rhizostoma pulmo*) en el sistema alcanzando una población de hasta 40 millones de individuos en el Mar Menor (Pérez Ruzafa y Marcos, 2005). Este hecho hace que los valores de clorofila en el agua se mantengan relativamente bajos y no puedan servir de alerta de la presión antropogénica ejercida sobre el sistema (León y Bellido, 2016).

La cuenca del Mar Menor se clasifica como zona vulnerable en aplicación de la Directiva de Nitratos (91/676 ECC) y como área sensible en aplicación de la Directiva de Aguas Residuales Urbanas (91/271 ECC). Por ello, es necesario reducir sustancialmente la entrada total de nutrientes para mejorar el estado ambiental de la laguna y cumplir los criterios ambientales establecidos por la Directiva Marco del Agua (2000/60 EC).

Además, cabe destacar no sólo el aumento de nutrientes, sino también el incremento de aportes de materia orgánica u otros contaminantes como plaguicidas, antibióticos o analgésicos. Según León y Bellido (2016) se vierten 11 kg/año de fármacos al Mar Menor.

En los últimos años se ha agravado la situación y es a partir de la segunda mitad de 2015 cuando las aguas del Mar Menor experimentaron un cambio drástico debido a una proliferación masiva de fitoplancton. Aumentó la turbidez al punto de impedir la fotosíntesis de las praderas marinas y se perdió el 80% de la extensión respecto al año 2014 (Figura 5). El porcentaje restante se concentra en las zonas de aguas someras próximas al litoral (Belando et al., 2017). Otros estudios de investigación ya advirtieron con anterioridad sobre la posibilidad de este hecho (Lloret et al. 2008).

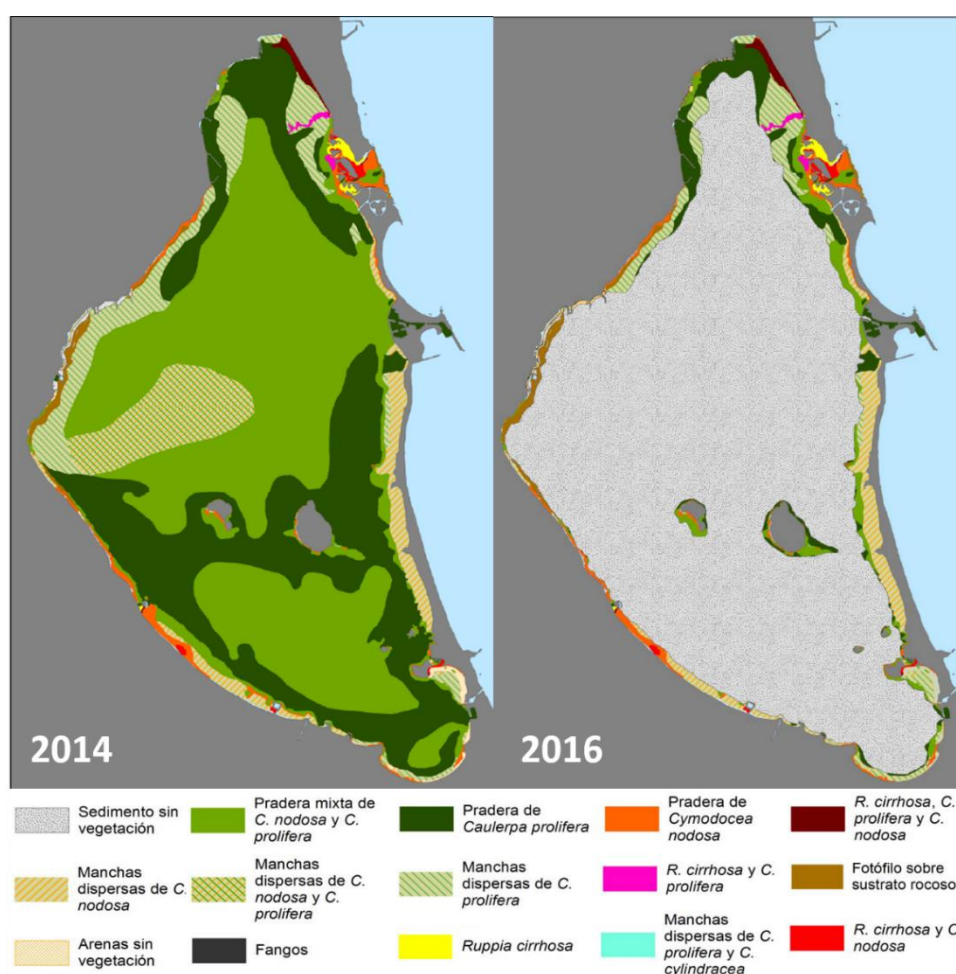


Figura 5. Distribución de las praderas de angiospermas marinas en 2014 y en 2016 en el Mar Menor (Fuente: adaptado de Belando et al., 2017).

Las praderas de angiospermas marinas poseen numerosas funciones en el ecosistema, entre otras, el control de los ciclos biogeoquímicos, el sustento a otras comunidades y la biodiversidad asociada, es decir, mantienen la calidad de las aguas y por tanto la disminución de las praderas también tiene como consecuencia una pérdida en el sector socioeconómico (Belando et al., 2017).

Este cambio en las condiciones de la laguna requiere un seguimiento y nuevos estudios. El Mar Menor es de las lagunas costeras más estudiadas en el mundo (Pérez-Ruzafa et al., 2005; León et al., 2013; Moreno-González et al., 2017; Traverso-Soto et al., 2015), no obstante, no se ha realizado con anterioridad estudios centrados en la dinámica de gases invernadero en este sistema.



#### 4. OBJETIVOS

El Mar Menor es un ecosistema vulnerable y con grandes presiones derivadas de la actividad humana. Por ello, los resultados de este trabajo pueden contribuir a una mejor comprensión del estado del ecosistema y de su grado de recuperación.

El objetivo general del presente trabajo consiste en *cuantificar la transferencia de gases con efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ) a través de la interfase agua-atmósfera en el Mar Menor, interpretando la variabilidad espacial y estacional*. Para ello se han formulado los siguientes objetivos específicos:

1. Establecer la distribución espacio-temporal del pH, alcalinidad total y las concentraciones de metano y nitroso, así como de otras variables complementarias (temperatura, salinidad, oxígeno disuelto y clorofila).
2. Estimar los flujos de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  a través de la interfase agua-atmósfera y determinar si el Mar Menor se comporta como fuente o sumidero de estos gases con efecto invernadero.
3. Cuantificar los flujos bentónicos de CID y gases con efecto invernadero ( $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ) con objeto de caracterizar su influencia en la columna de agua.



## 5. MATERIAL Y MÉTODOS

### 5.1. Toma de muestras

Se han realizado dos muestreos en el Mar Menor, el primero se llevó a cabo en invierno del 14 al 18 de marzo de 2018, y el segundo del 12 al 18 de septiembre de 2018, en situación de verano. En cada campaña se cogieron muestras de la columna de agua en 41 estaciones, tanto en la superficie como en el fondo. Además, se tomaron muestras en 6 estaciones con una cámara bentónica para el estudio de los flujos de especies a través de la interfase agua-sedimento (Figura 6).

La elección de las estaciones de muestreo se basó en considerar la laguna en su totalidad y que dichas estaciones se encontraran a distancias similares con una distribución homogénea. Además se han tenido en cuenta dos puntos en la zona del Mediterráneo como referencia en el exterior de la laguna. Esta elección intenta contemplar lugares con cierto interés “a priori” (por su cercanía a las ramblas o a determinadas zonas costeras) y que representen los distintos sustratos sedimentarios del Mar Menor. Por otro lado, se han considerado los lugares investigados con anterioridad, para tener una sinergia con otros grupos de investigación y así poder obtener una mayor información acerca del sistema.

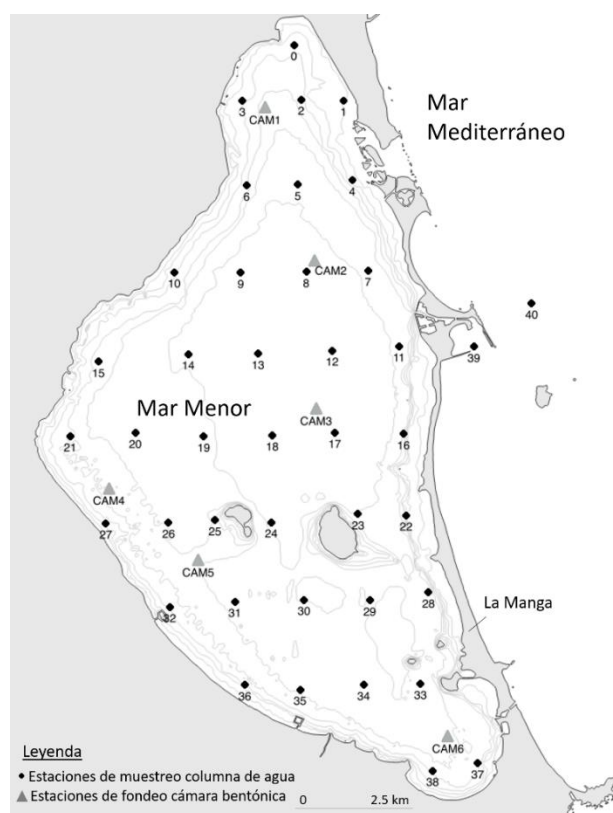


Figura 6. Disposición de las estaciones de muestreo establecidas en la lámina de agua (representadas por círculos, N = 41), junto con estaciones de fondo de la cámara bentónica (representadas por triángulos, N = 6)

### 5.1.1. Columna de agua

La toma de muestras de la columna de agua se realizó desde una embarcación de 10 m de eslora y otra neumática de apoyo. Se tomaron en la superficie con botellas tipo Van Dorn Ruttner y en el fondo con botellas tipo Ruttner (Figura 7). Estas últimas se cogieron con el fin de analizar la influencia de la producción bentónica sobre las aguas del Mar Menor.

Se tomaron alícuotas de ambas botellas para medir diferentes variables como oxígeno disuelto (OD), alcalinidad total ( $A_T$ ), clorofila,  $CH_4$  y  $N_2O$ .

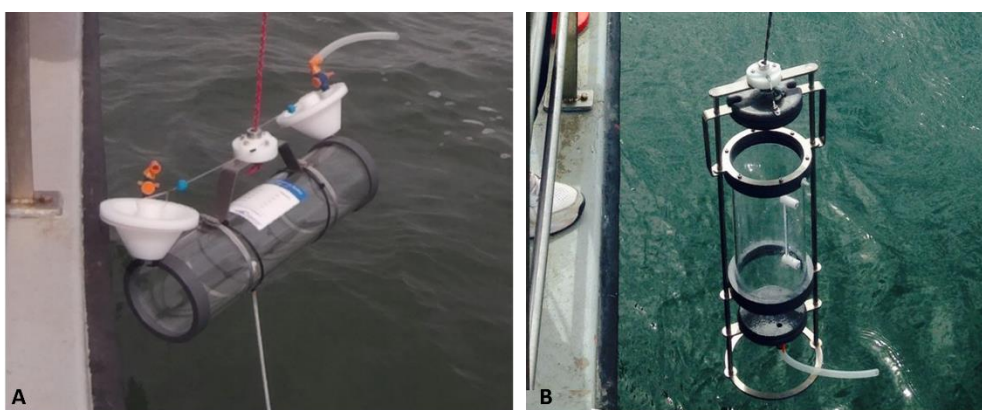


Figura 7A). Botella tipo Van Dorn para la toma de muestra de superficie. 7B) Botella tipo Ruttner

Las muestras para el análisis de oxígeno disuelto fueron cogidas en frascos Winkler de 250 mL y fijadas a bordo mediante los reactivos  $MnSO_4$  y  $KI-NaOH$ , para posteriormente ser analizadas en el laboratorio. Por otro lado, las muestras para la medida de la alcalinidad total se tomaron en frascos de vidrio de 500 mL y las de clorofila en botes de plástico de 1 L. La toma de muestras para la determinación de  $N_2O$  y  $CH_4$  se realizó en frascos Winkler de 250 mL evitando que se formen burbujas en su interior. Para inhibir la actividad microbiana se añadió cloruro de mercurio ( $HgCl_2$ ) y para evitar el intercambio de gases los frascos se sellaron con grasa Apiezon®. Todas las muestras se almacenaron en oscuridad para impedir posibles reacciones fotoquímicas y a temperatura constante hasta ser analizadas en el laboratorio.

La temperatura y salinidad de cada estación fueron obtenidas mediante el uso del perfilador CTD “CastAway” (Yellow Spring Instruments).



### 5.1.2. Descripción de la cámara bentónica

El conocimiento sobre la biogeoquímica de los sedimentos y de los flujos a través de la interfase sedimento-agua ha evolucionado significativamente gracias al desarrollo de cámaras bentónicas.

La cámara bentónica utilizada ha sido diseñada por el grupo de investigación Oceanografía y contaminación del litoral (RNM 144) (Figura 8). Es un equipo autónomo con una estructura cilíndrica que permite la incubación de agua y sedimento en su interior (superficie de 0.186 m<sup>2</sup> y volumen de agua incubada de 47,2 L). Esta estructura se fondea sobre el sedimento y dispone de un sistema de agitación mediante tres bombas centrífugas cuyo objetivo es evitar la estratificación y reproducir las corrientes naturales cerca del fondo. Para tener una medida en continuo de la temperatura, oxígeno disuelto y pH durante todo el fondeo, la cámara posee acoplados en su tapa tres sensores: de temperatura (Campbell Scientific, Temperature probes 108), de oxígeno disuelto (Sea-Bird Electronics-43) y de pH (Sea-Bird Electronics-18) que se encuentran en contacto con el agua incubada dentro de la cámara.

La cámara lleva incorporado un sistema de muestreo automático que permite obtener 12 muestras de 50 mL a diferentes tiempos (1, 60, 120, 180, 240 y 300 minutos). En estas muestras se analizó alcalinidad total y la concentración de CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O.

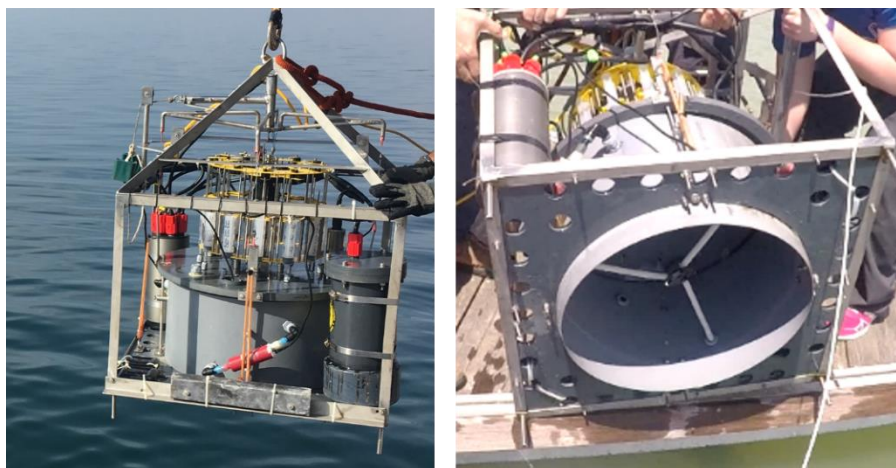


Figura 8. Imagen de la cámara bentónica automatizada utilizada para el estudio de flujos de especies químicas a través de la interfase agua-sedimento en sistemas costeros.

## 5.2. Tratamiento de muestras y métodos analíticos

La determinación de CO<sub>2</sub> se realizó a partir de medidas de pH y A<sub>T</sub>, que se llevaron a cabo en dos valoradores automáticos (Metrohm 905 y Metrohm 794) provistos de electrodos combinados de vidrio (Metrohm, ref. 6.028.300 y Metrohm, ref 6.0210.100, respectivamente) y calibrados previamente en la Escala Total de pH. Se utilizó HCl 0,1 M como solución valorante, preparado en NaCl 0,7 M con el fin de evitar grandes cambios con respecto a la fuerza iónica durante la valoración. Se factorizó usando un material de referencia suministrado por A. Dickson (Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, EEUU, Batch #107).

Las muestras se filtraron usando filtros de fibra de vidrio (Whatman GF-F, 0,7 µm) para las muestras de la columna de agua y filtros Miller-HV de 0,45 µm de diámetro de poro para las muestras de la cámara. La cantidad de muestra que se analizó fue de 100 y 10 g para las muestras de la columna de agua y de la cámara bentónica, respectivamente. Todos los análisis se realizaron por duplicado.

La A<sub>T</sub> se calculó a partir de la siguiente expresión;

$$A_T = \frac{V_{e2} \cdot C_A}{V_0}$$

donde V<sub>e2</sub> es el segundo punto de equivalencia de la curva de valoración, C<sub>A</sub> es la concentración de ácido usado en la valoración y V<sub>0</sub> la cantidad de muestra.

A modo de ejemplo en la Figura 9 se muestra una curva de valoración típica en agua de mar. Se ha empleado una estrategia de valoración monotónica, con adiciones de ácido de 15 µL. En el primer punto de equivalencia todo el CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> disuelto en la muestra ha reaccionado con el ácido formándose HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. En el segundo punto de equivalencia todo el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> se ha transformado en CO<sub>2</sub>.

A partir del pH y de la alcalinidad total se ha calculado la concentración de carbono inorgánico disuelto (CID) y de sus diferentes especies (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>2</sub>) mediante el programa CO2SYS (Pierrot et al., 2006). Se han usado las constantes de disociación del carbónico propuestas por Millero et al. (2006), la del HSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> por Dickson (1990) y la del borato propuesta por Lee et al. (2010). Estas constantes del carbónico consideran salinidades muy elevadas (hasta 50), de ahí su elección para las muestras del Mar Menor. La precisión del método potenciométrico para la medida de alcalinidad es de ± 3 µmol/kg. El pH se obtuvo con una precisión de ± 0,003.

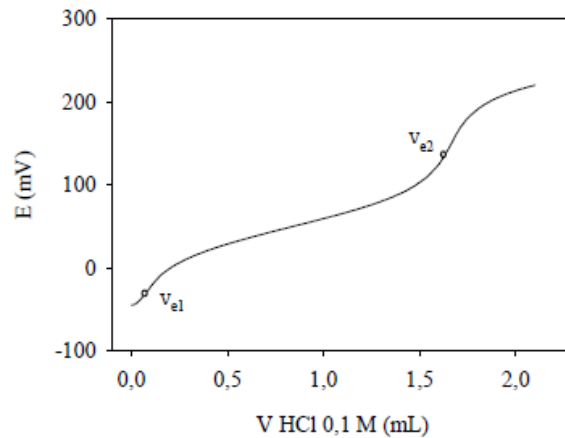
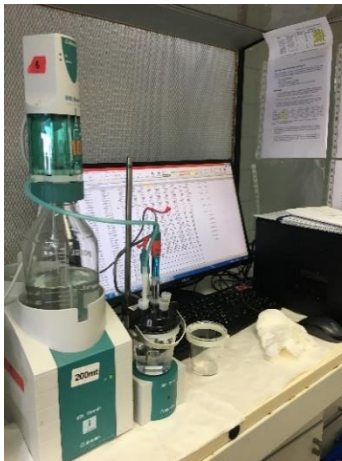


Figura 9. Valorador automático Metrohm 905 utilizado para la medida de la alcalinidad total. A la derecha se muestra una curva de valoración de una muestra de agua de mar con HCl 0,1 M. Se ha marcado la posición de los 2 puntos de equivalencia del sistema del carbono inorgánico.

El grado de saturación de la calcita ( $\Omega_c$ ) se ha calculado a partir de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , y del producto de solubilidad aparente del  $\text{CaCO}_3$  propuesto por (Mucci, 1983). La concentración de calcio se obtuvo a partir de la salinidad utilizando la expresión de Culkin and Cox (1966).

Las concentraciones de  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  se determinaron en un cromatógrafo de gases Bruker® GC-450. El equipo se calibró diariamente con cuatro patrones estándar certificados por Abelló Linde. Estos patrones poseen concentraciones de 1,95, 3,00, 10,06 y 100,00 ppm para el  $\text{CH}_4$  y 0,30, 0,40, 0,47 y 2,00 ppm para el análisis del  $\text{N}_2\text{O}$ .

Para el análisis de  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en las muestras de la columna de agua se tomaron unos 25 mL del frasco Winkler mediante el uso de una jeringa de cristal (Agilent P/N 5190-1547) de 50 mL (Figura 10A). Por otro lado, para las muestras de la cámara bentónica se tomaron unos 5 mL mediante jeringas de cristal (Agilent P/N 5190-1543) de 10 mL (Figura 10B). Esta operación se realizó por duplicado.

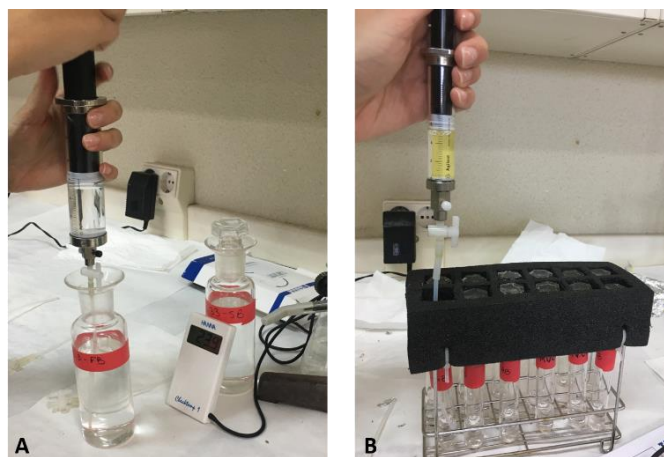


Figura 10 A) Toma de 25 mL de las muestras de columna de agua para el análisis de  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en el cromatógrafo de gases. B) Toma de 5 mL de las muestras de cámara bentónica para el análisis de  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en el cromatógrafo de gases.

Una vez es tomada la muestra de agua con la jeringa, se pesa para conocer el volumen exacto de ésta. A continuación se inyectan en la jeringa 25 mL del primer patrón (que tiene una concentración de CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O similar a la atmosférica, 1,95 ppm CH<sub>4</sub> y 0,30 ppm N<sub>2</sub>O) para las muestras de columna de agua y 5 mL para las muestras de la cámara. Posteriormente se procede a la equilibración de ambas fases, para ello se agita la jeringa durante 5 minutos con un agitador (Figura 11A) (VIBROMATIC Selecta) y a posteriori se deja reposar la jeringa durante 5 minutos para que se alcance el equilibrio. Tras este proceso, el gas del espacio de cabeza de la jeringa es inyectado en el cromatógrafo de gases (Figura 11B) obteniendo el correspondiente cromatograma (Figura 12). Esta técnica ha sido utilizada por diferentes autores (Ferrón et al., 2010; Sierra et al., 2017 a,b).

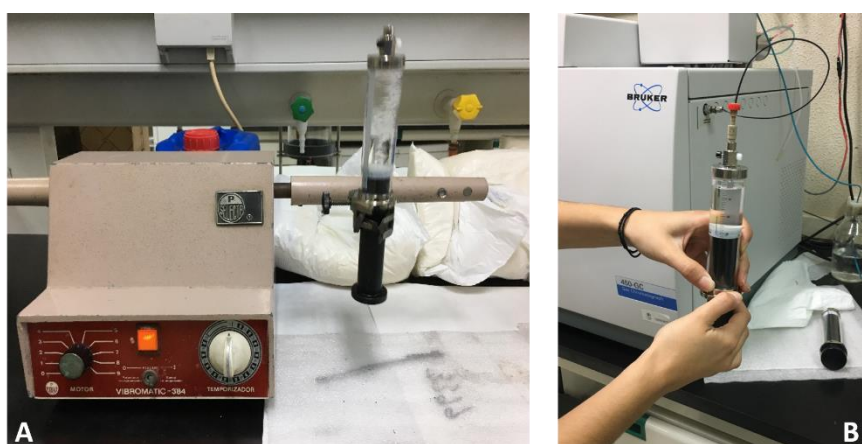


Figura 11 A) Equilibración con el agitador Vibromatic. B) Inyección del espacio de cabeza de la jeringa en el cromatógrafo de gases Bruker® GC-450.

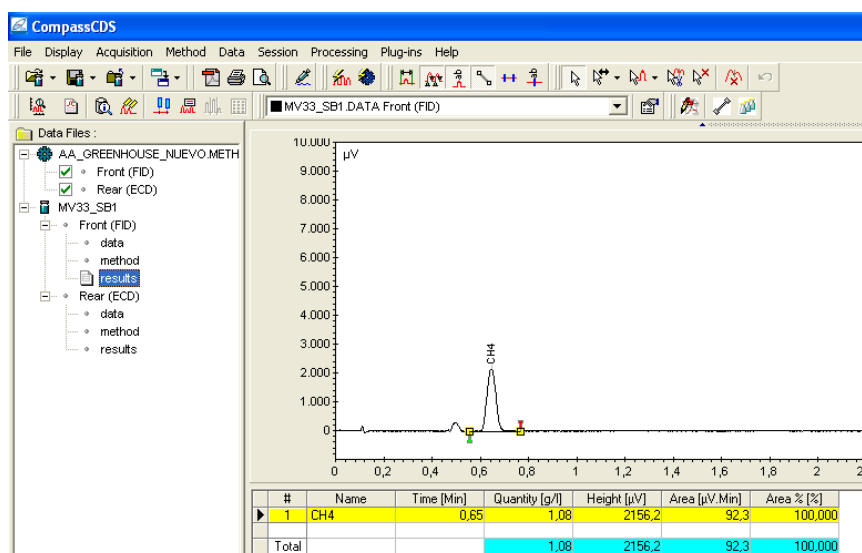


Figura 12. Ejemplo de cromatograma del CH<sub>4</sub>

Las medidas del metano y del óxido nitroso, se producen simultáneamente en el cromatógrafo. Esto es posible por una válvula eléctrica que permite la inyección de la muestra en dos bucles (*loops*) conectados a diferentes columnas cromatográficas y detectores. Para la cuantificación del CH<sub>4</sub>, se utiliza N<sub>2</sub> como gas portador con un flujo de 10 mL min<sup>-1</sup>, columnas capilares tipo Hayesep N (80/100, 0.5 m por 1/8 pulgada de acero inoxidable) y Porapak QS (80/100, 1.0 m por 1/8 de pulgada de UM) y un detector de ionización de llama que opera a 300 °C, utilizando un flujo de 300 mL min<sup>-1</sup> de aire y 30 mL min<sup>-1</sup> de hidrógeno.

En el caso del N<sub>2</sub>O se usa como gas portador una mezcla de Ar/CH<sub>4</sub> (95%/5%) con un caudal de 10 mL min<sup>-1</sup>, columnas capilares de tipo Hayesep N (80/100, 0.5 m por 1/8 pulgada de acero inoxidable) y Hayesep D (2.0 m por 1/8 de pulgada de acero inoxidable) y un detector de captura de electrones <sup>63</sup>Ni que se encuentra a 350°C.

La concentración de gases en el agua se calcula a través de las medidas realizadas sobre el espacio de cabeza de las jeringas, para ello se usa la expresión de las constantes de solubilidad propuestas por Wiesenburg y Guinasso (1979) para el CH<sub>4</sub>, por Weiss y Price (1980) para el N<sub>2</sub>O.

La precisión del método basado en el espacio de cabeza se ha calculado a través del análisis de réplicas (52 réplicas para el caso del CH<sub>4</sub> y 64 para el N<sub>2</sub>O). La precisión expresada como coeficiente de variación fue del 6,5 % para el CH<sub>4</sub> y del 4,5% para el N<sub>2</sub>O (Sierra et al., 2017a,b).

Con el fin de complementar estas medidas se tomaron muestras para cuantificar oxígeno disuelto. Para ello se usó una adaptación del método iodométrico tradicional de Winkler (Grasshoff et al., 1983). La determinación se realizó con un valorador automático (Metrohm 702) y como solución valorante se utilizó tiosulfato sódico (0,01 M). La precisión de las determinaciones obtenidas es de ± 0,5 µmol kg<sup>-1</sup> (Sierra et al., 2017a). La utilización aparente de oxígeno (AOU, por sus siglas en inglés) se calculó utilizando la expresión de solubilidad propuesta por Weiss (1970).

Para el análisis de la clorofila, se filtró 1L de muestra con la ayuda de una bomba de vacío, utilizando filtros GFC de 47 mm de diámetro, y de 0,7 µm tamaño de poro. Cada filtro fue congelado hasta su posterior tratamiento. Para la extracción de la clorofila del filtro, se colocó cada uno de ellos en un tubo de vidrio y se le añadió 2 mL de acetona al 90 %, tras lo cual se dejaron en oscuridad y refrigerados durante al menos 24 horas. Pasado el tiempo de extracción, las muestras fueron centrifugadas tras lo que se tomó una alícuota del extracto para ser analizadas en el espectrofluorímetro (Jasco, FP-8300), que fue calibrado con un estándar de clorofila a (Sigma-Aldrich, C6144). La precisión de la medida fue de ± 0.05 µg L<sup>-1</sup>.

En total se analizaron 328 muestras de columna de agua y 144 muestras de cámara bentónica para cada campaña.

### 5.3. Cuantificación de flujos

#### 5.3.1. Flujos agua-atmósfera

El cálculo de los flujos de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O a través de la interfase agua-atmósfera se realizó a partir de la siguiente expresión:

$$F = k(C_w - C^*)$$

siendo  $k$  (cm h<sup>-1</sup>) la velocidad de transferencia del gas,  $C_w$  (mol L<sup>-1</sup>) la concentración del gas en el agua, calculada a partir de la alcalinidad total y el pH para el CO<sub>2</sub> y por cromatografía para el N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>),  $C^*$  (mol L<sup>-1</sup>) es la solubilidad del gas, es decir, la concentración del gas en el agua que se encuentra en equilibrio con la atmósfera. Los valores de  $C^*$  se calcularon a partir de la siguiente expresión:

$$C^* = \alpha X_G (1 - P_s)$$

donde  $\alpha$  (mol L<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>) es el coeficiente de solubilidad del gas y  $P_s$  (atm) es la presión de vapor del agua de mar, estos valores dependen de la temperatura y salinidad.  $X_G$  es la fracción molar del gas en la atmósfera.

Para determinar los coeficientes de solubilidad ( $\alpha$ ), se han utilizado las expresiones propuestas por de Weisenburg y Guinasso (1979) para el CH<sub>4</sub>, Weiss y Price (1980) para el N<sub>2</sub>O, y Weiss (1974) para CO<sub>2</sub>.

El valor de  $X_G$  se ha obtenido a través de la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA Research). Se ha considerado el promedio mensual mundial de cada uno de los gases de los meses de marzo y septiembre de 2018. Los datos están disponibles online: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/dv/data/>.

La velocidad de transferencia ( $k$ ) varía según la zona de estudio y está muy influenciada por los datos de velocidad del viento y la temperatura. Existen diferentes parametrizaciones propuestas por distintos autores. En este estudio se utilizó la parametrización propuesta para sistemas costeros por Jiang et al., (2008):

$$k = 0,314u^2 - 0,436u + 3,990\left(\frac{Sc}{600}\right)^{-0,5}$$

donde  $u$  es la velocidad del viento a 10 m de altura (m s<sup>-1</sup>) y  $Sc$  es el número de Schmidt, que se define como la relación entre la viscosidad cinemática del agua  $\nu$  (m s<sup>-2</sup>) y el coeficiente de difusión  $D$  del gas

en el agua ( $\text{m s}^{-2}$ ) (Liss y Merlivat, 1986), y por tanto, depende de la naturaleza del gas, la salinidad y la temperatura. Los datos de velocidad del viento han sido proporcionados por el Sistema de Información Agrario de Murcia (Estación meteorológica de Santiago De la Ribera). Los datos están disponibles online: <http://siam.imida.es/apex/f?p=101:47:651540711611476::NO>

### 5.3.2. *Flujos bentónicos*

El flujo de especies a través de la interfase agua-sedimento se calculó aplicando la definición de flujo:

$$F = \frac{1}{R} \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_{t=0}$$

donde F es el flujo expresado como unidades de masa por unidad de superficie y tiempo ( $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ), R es la relación entre la superficie incubada por la cámara y el volumen de agua que contiene y  $(\partial C / \partial t)_{t=0}$  es el gradiente temporal de concentración a tiempo cero, que se determina siguiendo la variación de la concentración en el interior de la cámara de la especie estudiada a lo largo del tiempo.

El cálculo de los flujos bentónicos se ha realizado considerando la dimensión de la cámara a partir de los ajustes de las variaciones de concentración con el tiempo a ecuaciones lineales o exponenciales (Forja et al., 1994; Forja y Gómez-Parra, 1998).

## 5.4. Análisis estadístico

Se ha realizado un análisis de la varianza (ANOVA) para comparar las medias de las variables en la situación de invierno y verano, y en la superficie y en el fondo del sistema, lo que nos permite comprobar si existen diferencias significativas entre ambas situaciones. A su vez, se ha realizado una matriz de correlaciones para poder establecer relaciones entre las diferentes variables de estudio.





## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados y discusión incluyen de forma diferenciada las variables medidas en la columna de agua, los flujos a través de la interfase agua-atmósfera y los flujos bentónicos que se han medido en el Mar Menor en las campañas de invierno y verano. Los datos de la columna de agua se presentan según las variables físicas del sistema y los factores que controlan la distribución de gases con efecto invernadero.

### 6.1. Columna de agua

#### 6.1.1 *Variables físicas*

En la Tabla 2 se resume la información obtenida para las variables físicas medidas en la superficie y en el fondo de las 41 estaciones del sistema durante los muestreos de invierno y verano en el Mar Menor.

Tabla 2. Intervalos de variación, valor medio y desviación estándar (SD) de la temperatura (°C) y de la salinidad (S) en la superficie y en el fondo de la columna de agua para condiciones de invierno y verano en el Mar Menor.

		Invierno		Verano	
		Superficie	Fondo	Superficie	Fondo
T	Min - Max	13,6 – 18,0	14,6 – 17,0	26,6 – 27,8	26,4 – 27,8
	Media $\pm$ SD	15,7 $\pm$ 0,8	15,7 $\pm$ 0,5	27,1 $\pm$ 0,3	27,0 $\pm$ 0,3
S	Min - Max	37,6 – 43,5	37,9 – 42,7	37,3 – 46,4	37,3 – 45,4
	Media $\pm$ SD	41,7 $\pm$ 1,4	42 $\pm$ 0,9	45,4 $\pm$ 1,8	45,7 $\pm$ 1,3

La temperatura presenta un valor medio en invierno de  $15,8 \pm 0,7$  °C y en verano de  $27,1 \pm 0,3$  °C. La diferencia de temperatura entre ambos muestreos es estadísticamente significativa presentando un p-valor menor a 0,001. Por otro lado, la temperatura media en la superficie del sistema no presenta diferencias estadísticamente significativas respecto a la temperatura media en el fondo del sistema ( $p = 0,95$ ), siendo el valor medio de temperatura en la superficie de  $21,4 \pm 5,8$  °C y en el fondo de  $21,4 \pm 5,7$  °C.

En la figura 13 se muestra la distribución espacial que experimenta la temperatura para ambas campañas, tanto en la superficie como en el fondo del Mar Menor. Se observa como la temperatura en el interior de la laguna es mayor en comparación con las estaciones situadas en el Mar Mediterráneo. Este aumento de la temperatura es consecuencia del elevado grado de confinamiento del sistema, de forma que los valores máximos de temperatura (27,8°C) se producen en verano, concretamente en los puntos de muestreo situados en el oeste del Mar Menor, que es la zona más alejada de los intercambios de agua con el Mediterráneo por acción de las mareas.

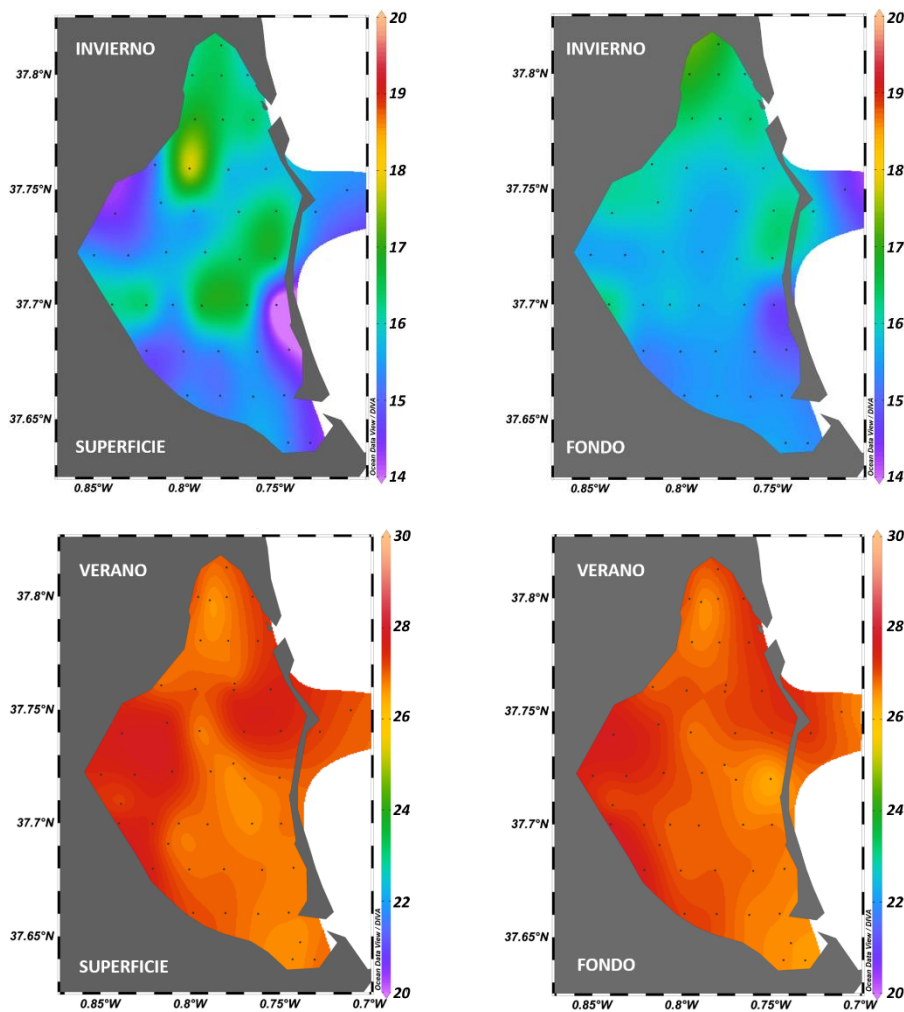


Figura 13. Distribución con la latitud y la longitud de la temperatura (°C) en la superficie y en el fondo en las campañas de invierno y de verano realizadas en el Mar Menor.

La salinidad presenta un valor medio significativamente mayor ( $p < 0,001$ ) en la campaña de verano,  $45,5 \pm 1,6$ , respecto a los valores medios de salinidad en la campaña de invierno,  $41,9 \pm 1,2$ . La salinidad en la superficie y en el fondo de la laguna no difieren de forma significativa ( $p = 0,47$ ), presentando valores medios en la superficie y en el fondo de  $43,5 \pm 2,4$  y  $43,8 \pm 2,1$ , respectivamente.

En la figura 14 se observa como la salinidad en el interior del sistema es considerablemente más elevada que en las estaciones estudiadas en el Mar Mediterráneo, donde la salinidad alcanza un valor medio de 37,5 frente a los 43,7 del Mar Menor. Esta diferencia de salinidades existe en las 2 campañas y se debe al efecto conjunto de la evaporación y la escasa tasa de renovación de agua con el exterior.

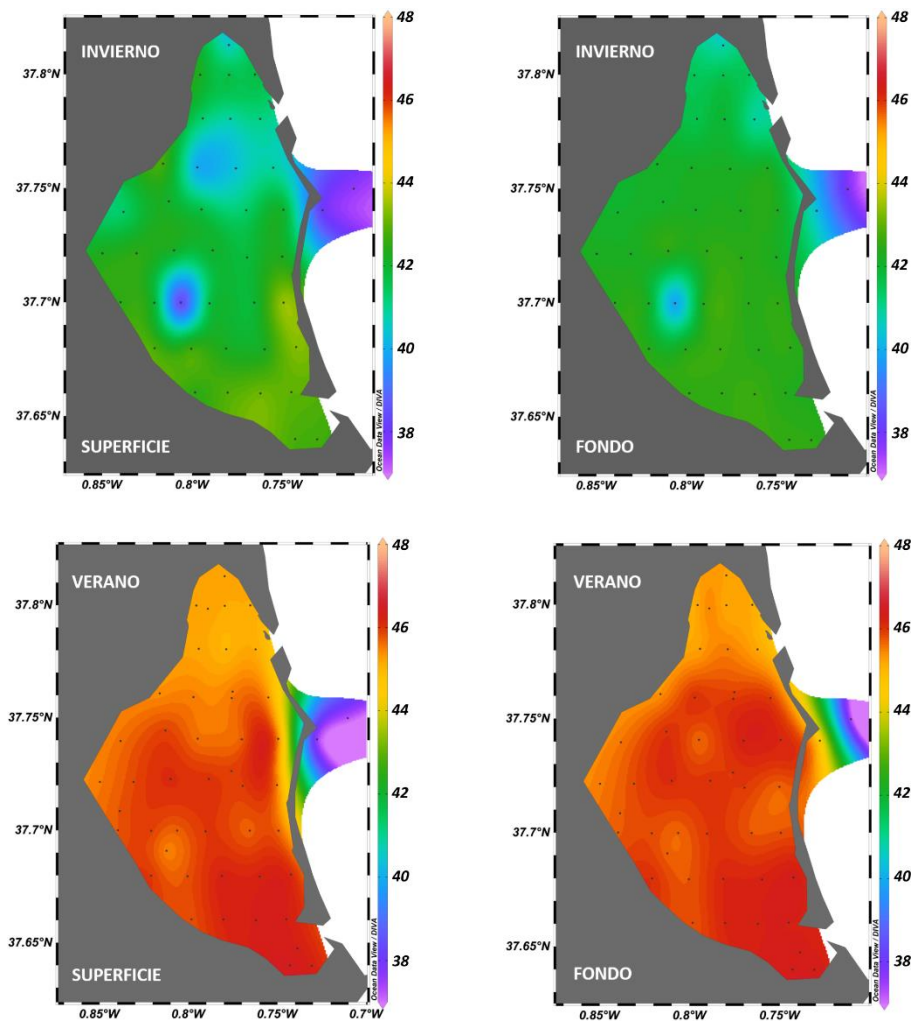


Figura 14. Distribución con la latitud y la longitud de la salinidad en la superficie y en el fondo en las campañas de invierno y de verano realizadas en el Mar Menor.

De forma general, la columna de agua del Mar Menor es uniforme y no presenta estratificación. Esta homogeneidad se ve favorecida por la poca profundidad del sistema, que varía entre 5,0 y 6,7 metros en la zona central. No obstante, se observa una leve estratificación en algunas estaciones de muestreo. En la figura 15 se observa una disminución de la temperatura y un aumento de la salinidad a partir de unos 3 m de profundidad, y que probablemente se deba a que la entrada de agua desde el Mediterráneo no se mezcla por completo con las masas de agua más profundas en algunas zonas del Mar Menor.

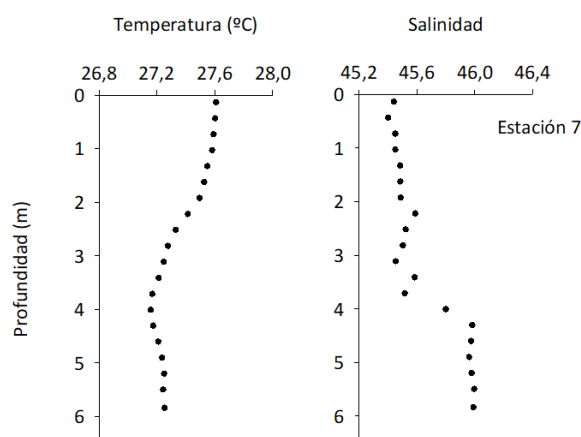


Figura 15. Variación vertical de la temperatura y la salinidad en la estación 7 durante la campaña de verano en el Mar Menor.

En la figura 16 se han representado los valores de temperatura y salinidad en toda la columna de agua a lo largo de un transecto Norte-Sur para las dos campañas realizadas en el Mar Menor. En invierno, se observa en la superficie del agua valores más altos de temperatura y tanto en invierno como en verano valores más bajos de salinidad respecto al resto de la columna de agua. Estas variaciones están relacionadas con las precipitaciones, relativamente intensas, que tuvieron lugar durante las 2 campañas. También se observa la existencia de un gradiente longitudinal de salinidades, con valores más elevados en la zona sur, donde la tasa de renovación de agua es menor y tiene un mayor efecto los procesos de evaporación.

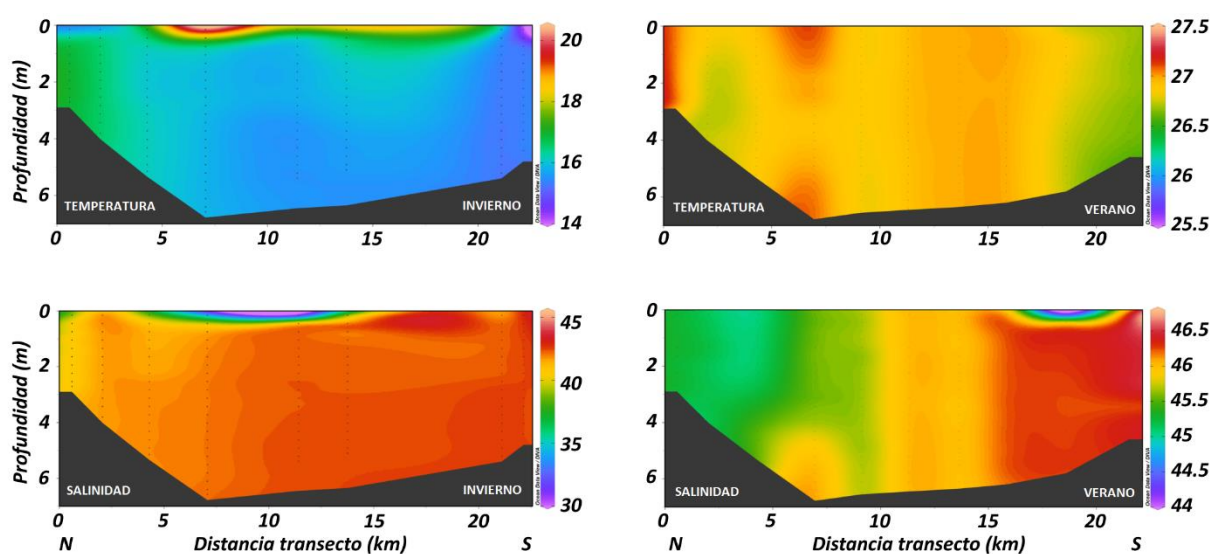


Figura 16. Valores de la temperatura y de la salinidad en la columna de agua a lo largo de un transecto Norte-Sur del Mar Menor.

#### 4.1.2. Factores que controlan la distribución de los gases con efecto invernadero

En la tabla 3 se muestran los valores medios de las variables bioquímicas que se han utilizado para caracterizar el sistema y explicar la distribución de los gases con efecto invernadero. En el anexo II se recogen los valores de las variables descritas en cada uno de los puntos de muestreo.

Tabla 3. Intervalos de variación, valor medio y desviación estándar (SD) del pH, alcalinidad total (AT,  $\mu\text{M}$ ), carbono inorgánico disuelto (CID,  $\mu\text{M}$ ), oxígeno disuelto (OD,  $\mu\text{M}$ ), utilización aparente de oxígeno (AOU,  $\mu\text{M}$ ), clorofila (Cla,  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) y grado de saturación de calcita ( $\Omega$ ) en la superficie y en el fondo para las campañas de invierno y verano en el Mar Menor.

		Invierno		Verano	
		Superficie	Fondo	Superficie	Fondo
pH	Min – Max	7,72 – 8,07	7,71 – 8,10	7,72 – 8,02	7,74 – 8,03
	Media $\pm$ SD	7,90 $\pm$ 0,07	7,89 $\pm$ 0,06	7,88 $\pm$ 0,06	7,89 $\pm$ 0,07
AT	Min – Max	2172,3 – 2584,8	2158,3 – 2592,7	1799,8 – 2343,7	1804,9 – 2337,7
	Media $\pm$ SD	2274,6 $\pm$ 92,3	2260,6 $\pm$ 84,1	1897,7 $\pm$ 106,3	1883,8 $\pm$ 85,1
CID	Min – Max	1953,1 – 2309,3	1944,2 – 2307,2	1504,3 – 2072,6	1500,0 – 2076,1
	Media $\pm$ SD	2080,1 $\pm$ 84,0	2069,1 $\pm$ 74,1	1629,8 $\pm$ 102,7	1613,5 $\pm$ 84,1
OD	Min – Max	104,3 – 233,6	74,8 – 236,7	86,2 – 233,0	71,4 – 249,1
	Media $\pm$ SD	187,6 $\pm$ 23,7	179,1 $\pm$ 30,2	176,4 $\pm$ 31,6	179,8 $\pm$ 38,2
AOU	Min – Max	-54,0 – 68,1	-45,3 – 105,1	-74,1 – 74,1	-90,2 – 87,4
	Media $\pm$ SD	-9,3 $\pm$ 22,2	-0,6 $\pm$ 29,8	-16,1 $\pm$ 31,7	-19,9 $\pm$ 38,2
Cla	Min – Max	1,2 – 4,8	1,3 – 6,7	0,4 – 3,7	0,4 – 3,6
	Media $\pm$ SD	3,1 $\pm$ 0,8	3,4 $\pm$ 1,1	1,6 $\pm$ 0,9	1,7 $\pm$ 0,8
$\Omega$	Min – Max	2,2 – 4,6	2,1 – 4,8	2,7 – 4,7	2,8 – 4,8
	Media $\pm$ SD	3,1 $\pm$ 0,5	3,1 $\pm$ 0,4	3,7 $\pm$ 0,5	3,7 $\pm$ 0,5

El pH presenta un valor medio constante en el sistema de  $7,89 \pm 0,07$ . En el agua de mar existen numerosos equilibrios ácido-base que hacen que el pH permanezca relativamente constante. Por consiguiente, los valores medios de pH en la campaña de invierno y verano no presentan diferencias significativas ( $p = 0,65$ ), al igual que los valores medios de pH en la superficie y en el fondo del sistema ( $p = 0,903$ ). El valor de pH en el Mar Menor es relativamente bajo en comparación con otros sistemas marinos, donde el pH suele estar comprendido entre 7,9 y 8,1, con un valor promedio muy próximo a 8,0 (Duarte et al., 2013). En la figura 17 se aprecian pequeñas variaciones locales del pH relacionadas con la intensidad relativa de los procesos de fotosíntesis y respiración. También se observa como los valores de pH en invierno son relativamente mayores en las estaciones del Mar Mediterráneo respecto a los valores del interior del sistema.

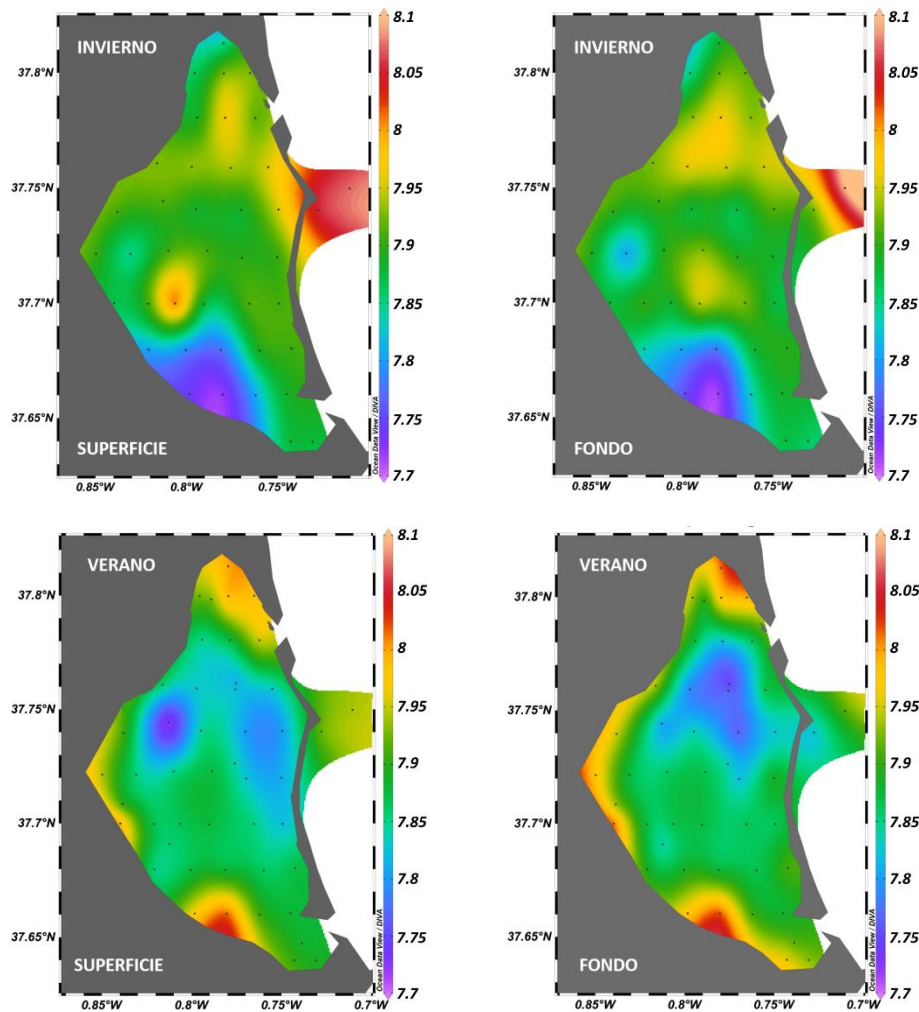


Figura 17. Distribución con la latitud y la longitud de los valores de pH en la superficie y en el fondo en las campañas de invierno y verano realizadas en el Mar Menor.

La concentración de carbono inorgánico disuelto presenta valores significativamente mayores ( $p < 0,001$ ) en invierno, con una media de  $2074,6 \pm 79,2 \mu\text{M}$ , respecto a los valores de CID en condiciones de verano, los cuales presentan un valor medio de  $1621,6 \pm 99,1 \mu\text{M}$ . Respecto a los valores medios en la superficie y en el fondo, no existen diferencias significativas ( $p = 0,71$ ) entre ellos.

Se observa de forma general como CID en las estaciones del Mediterráneo poseen valores mayores respecto al interior del sistema (Figura 18), lo que sugiere el consumo de CID dentro de la laguna, de forma más acentuada en verano. Este consumo puede ser debido a la actividad fotosintética de productores primarios (Muduli et al., 2012), como son las praderas de fanerógamas marinas, las cuales presentan un aumento de su biomasa en primavera y verano en el Mar Menor como consecuencia de la mayor radiación solar (Ballester, 1985). Mediante la fotosíntesis, las praderas retiran  $\text{CO}_2$  del medio y consecuentemente bajan los valores de CID.

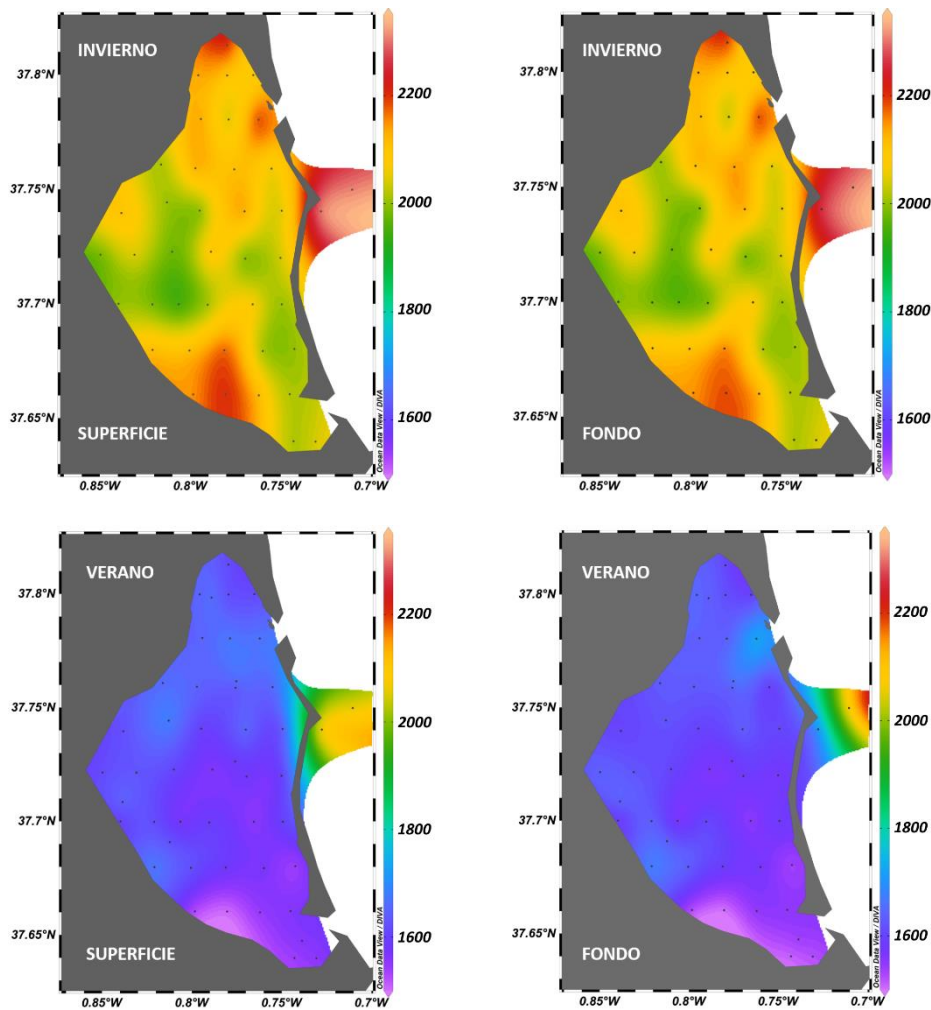


Figura 18. Distribución con la latitud y la longitud de la concentración de CID ( $\mu\text{M}$ ) la superficie y en el fondo en las campañas de invierno y verano realizadas en el Mar Menor.

En verano la AOU presenta un valor significativamente más negativo ( $p < 0,001$ ),  $-20,8 \pm 33,4 \mu\text{M}$ , respecto a los valores medios de la campaña de invierno,  $-4,9 \pm 26,5 \mu\text{M}$ . Esto indica una producción de oxígeno en el sistema que se acentúa en verano debido al aumento de la producción primaria. Respecto a la utilización aparente de oxígeno en la superficie y en el fondo, no existen diferencias significativas ( $p = 0,72$ ).

Cabe destacar que, aunque los valores medios de AOU en la laguna sean negativos, en algunos puntos de muestreo existe un consumo de oxígeno predominando los procesos degradativos de la materia orgánica y por tanto presentan valores de AOU positivos (Figura 19).



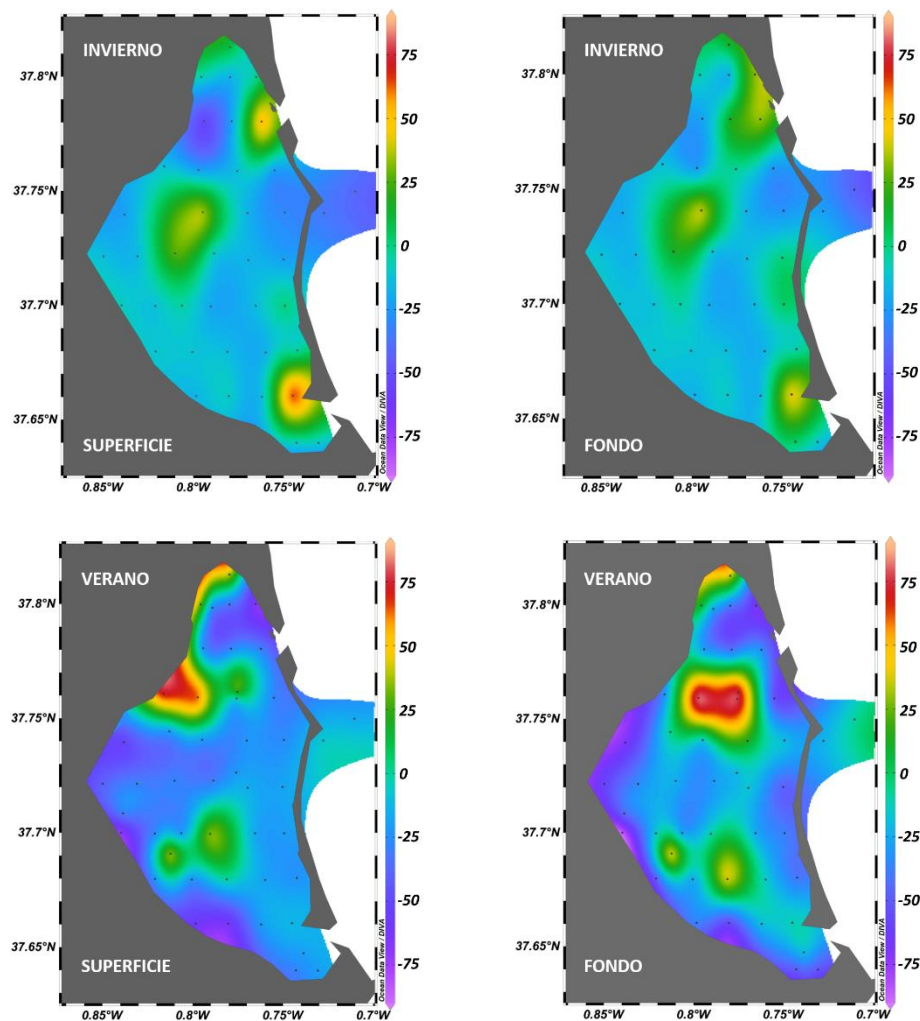


Figura 19. Distribución con la latitud y la longitud de la utilización aparente de oxígeno (AOU,  $\mu\text{M}$ ) en la superficie y en el fondo en las campañas de invierno y verano realizadas en el Mar Menor.

La concentración de clorofila es significativamente mayor ( $p < 0,001$ ) en invierno ( $3,3 \pm 0,1 \mu\text{gL}^{-1}$ ) que en verano ( $1,6 \pm 0,9 \mu\text{gL}^{-1}$ ). Esta disminución de la concentración de fitoplancton en la columna de agua durante el verano podría estar relacionada con el aumento en las poblaciones de medusas que se ha observado, las cuales, compiten con el fitoplancton por los nutrientes del sistema. Otras posibles causas de este descenso podría ser la limitación por falta de nutrientes asociada al crecimiento de las praderas de fanerógamas o la existencia de un menor aporte directo de nutrientes a través de las ramblas. En la figura 20 se muestra la variación de los niveles de clorofila en la laguna durante la campaña de invierno y de verano en la superficie y en el fondo. Los valores medios de clorofila en la superficie y en el fondo no presentan diferencias estadísticamente significativas ( $p = 0,24$ ) presentando en superficie una media de  $2,3 \pm 1,2 \mu\text{gL}^{-1}$  y en el fondo  $2,5 \pm 1,3 \mu\text{gL}^{-1}$ .



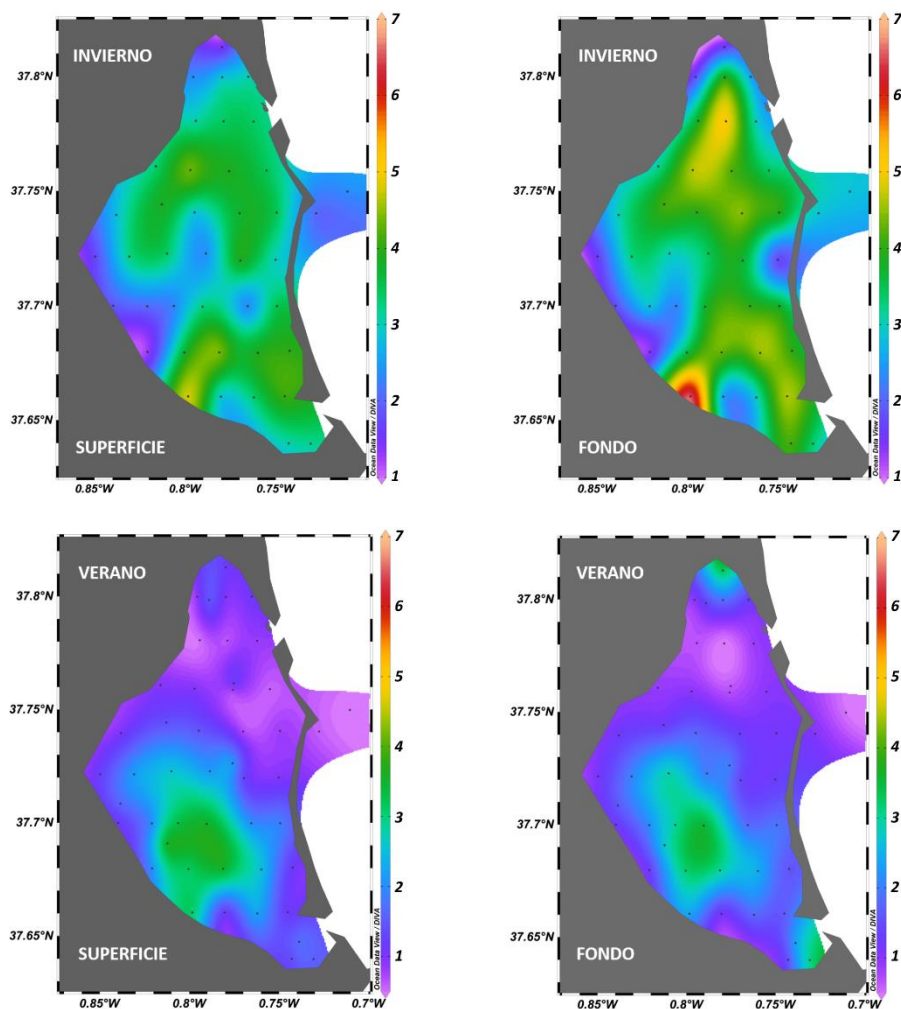


Figura 20. Distribución con la latitud y la longitud de la concentración de clorofila ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) en la superficie y en el fondo en las campañas de invierno y verano realizadas en el Mar Menor.

El grado de saturación de la calcita presenta un valor medio más alto en verano, de  $3,7 \pm 0,5$  respecto a los valores medios en invierno de  $3,1 \pm 0,5$  ( $p < 0,001$ ), y no se han observado diferencias significativas ( $p = 0,90$ ) entre la superficie y el fondo. Ya que el pH es similar y CID es menor en verano, este aumento se encuentra relacionado con la disminución del producto de solubilidad con la temperatura, así como con el aumento de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  que es proporcional a la salinidad en el agua de mar. En general, el agua de mar se encuentra sobresaturada de  $\text{CaCO}_3$  ( $\Omega > 1$ ) lo que facilita la formación de esqueletos externos por parte de organismos calcificadores, y no se produce la precipitación espontánea debido a factores cinéticos (Millero, 2011). En la figura 21 se observa como el grado de saturación de la calcita es mayor en el Mediterráneo respecto a las estaciones del interior del sistema, así como un aumento en las estaciones cercanas a la costa donde el pH es mayor.

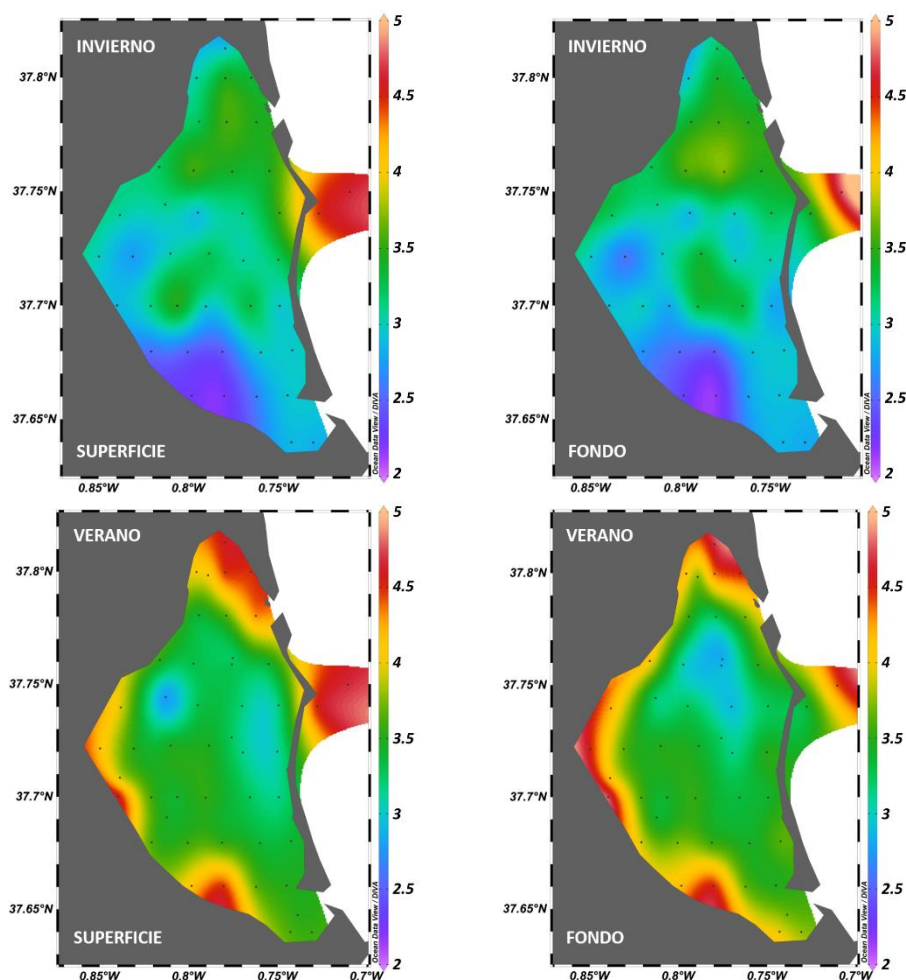


Figura 21. Distribución con la latitud y la longitud del grado de saturación de calcita en la superficie y en el fondo en las campañas de invierno y verano realizadas en el Mar Menor.

A partir de las distribuciones de estas variables pueden hacerse consideraciones sobre aspectos puntuales del funcionamiento de este ecosistema. De forma general, en el Mar Menor se observan concentraciones más bajas de CID respecto a su valor en el Mediterráneo. En otros estudios de estuarios y lagunas costeras también se observa esta tendencia (Atekwana et al., 2003; Ribas-Ribas et al., 2011), y se ha descrito una fuerte correlación negativa entre la producción primaria y la concentración de CID, que es indicativo de la utilización de CID para la fotosíntesis (Muduli et al., 2013). Así pues, el consumo de CID puede ser debido a la actividad de las praderas de fanerógamas marinas presentes en el Mar Menor, que es más intensa en verano, y al intenso grado de confinamiento del sistema que impide la renovación de sus aguas. En la figura 22 se observa la existencia de una relación inversa entre la concentración de CID y la salinidad, contraria a la que existe habitualmente en el agua de mar, ya que el CID es uno de sus compuestos mayoritarios.

Otra consecuencia de la actividad fotosintética de las fanerógamas marinas es el aumento del pH, y por tanto, un aumento de las concentraciones de  $\text{CO}_3^{2-}$ . Este hecho afecta de forma directa en el grado

de saturación de la calcita, el cual aumenta linealmente con el pH (figura 22,  $r^2 = 0,60$ ). Por otra parte, la concentración de clorofila es indicativa de la presencia de fitoplancton, lo que puede provocar la turbidez del sistema perjudicando la actividad fotosintética de las fanerógamas marinas. Por lo tanto, valores bajos de clorofila favorecen la proliferación de las praderas de fanerógamas y el consumo de CID por fotosíntesis. En la campaña de verano la concentración de clorofila es menor y se produce un mayor consumo de CID dentro del sistema. Esto es debido a la proliferación de medusas que compiten con el fitoplancton por los nutrientes. Las medusas en invierno se encuentran en fase pólipo y su actividad es muy reducida, mientras que, en verano, en estado adulto, son capaces a través de las zooxantelas de retirar nutrientes del medio evitando la proliferación de fitoplancton en el medio (Kikinger, 1992).

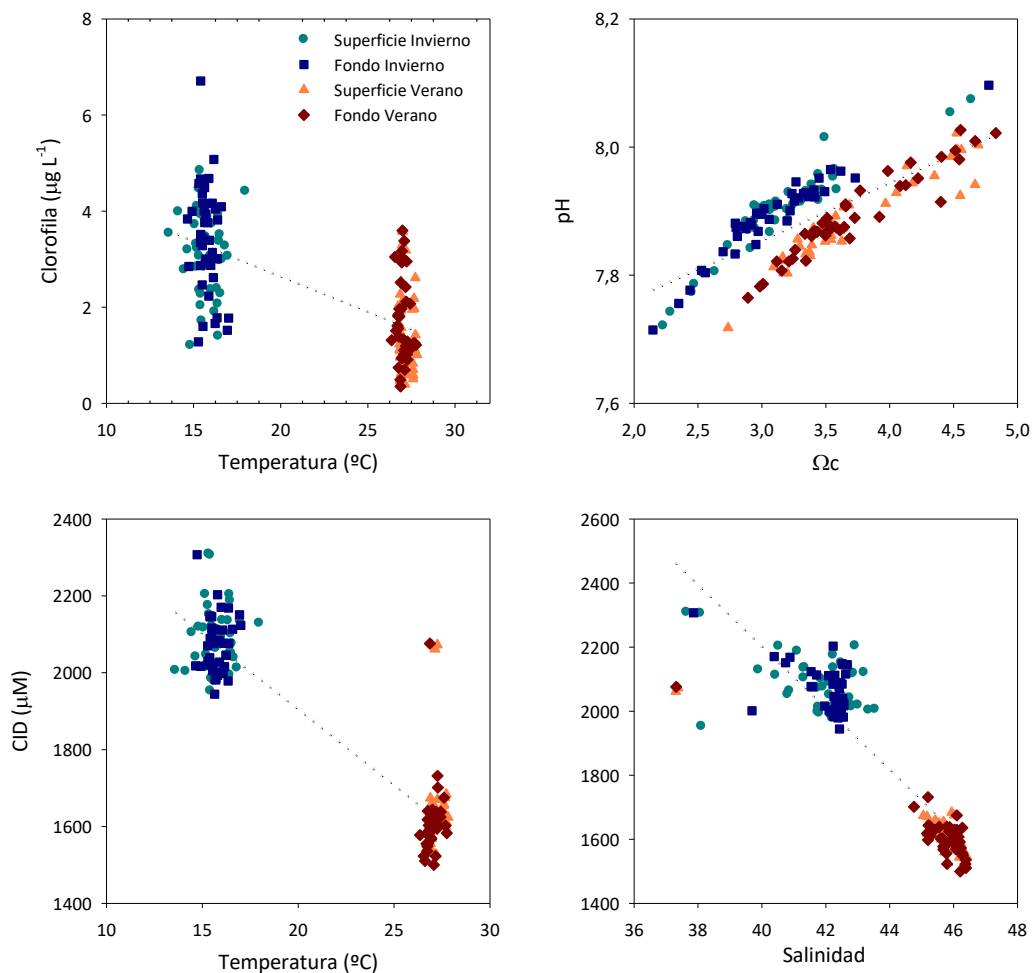


Figura 22. Variación de la clorofila con la temperatura, del pH con el grado de saturación de la calcita, del CID con la temperatura y del CID con la salinidad.

Estos procesos también se observan de forma puntual en las estaciones 35 y 36 de muestreo, situadas al suroeste de la laguna. En la campaña de verano se observan en esta zona los valores mayores de pH y por tanto también del grado de saturación de la calcita. Esto puede ser debido a una mayor densidad de fanerógamas que retiran CO<sub>2</sub> del medio mediante la fotosíntesis, lo que provoca una mayor producción de oxígeno y un valor más bajo de CID. En esta zona puede que el desarrollo de las praderas de fanerógamas sea mayor debido a las bajas concentraciones de clorofila respecto a la media del sistema. A pesar de que esta zona es una de las que presenta mayor índice de presión del Mar Menor existe un 80% de cobertura de la especie de fanerógama marina *C. Nodosa* (Belando et al., 2017). La playa próxima a dichos puntos de muestreo es conocida como “Mar de Cristal”.

En la tabla 4 se presentan los valores medios de la presión parcial de pCO<sub>2</sub> y de las concentraciones de N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> para las campañas de invierno y verano, tanto en la superficie como en el fondo.

Tabla 4. Intervalo de variación, valor medio y desviación estándar de la presión parcial de CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>,  $\mu$ atm), y las concentraciones de CH<sub>4</sub> (nM) y N<sub>2</sub>O (nM) en la superficie y en el fondo en situación de invierno y verano en el Mar Menor.

		Invierno		Verano	
		Superficie	Fondo	Superficie	Fondo
pCO <sub>2</sub>	Min - Max	405,5 – 914,3	390,8 – 905,3	300,7 – 726,3	295,7 – 685,2
	Media $\pm$ SD	579,2 $\pm$ 107,9	580,2 $\pm$ 96,4	472,1 $\pm$ 77,5	463,9 $\pm$ 84,9
CH <sub>4</sub>	Min - Max	5,7 – 25,6	5,4 – 19,0	7,5 – 46,9	8,0 – 48,4
	Media $\pm$ SD	8,1 $\pm$ 3,3	8,5 $\pm$ 2,1	11,9 $\pm$ 5,6	13,4 $\pm$ 6,4
N <sub>2</sub> O	Min - Max	6,4 – 9,3	7,5 – 10,5	3,9 – 6,1	3,9 – 8,7
	Media $\pm$ SD	7,7 $\pm$ 0,4	8,1 $\pm$ 0,5	5,0 $\pm$ 0,5	5,0 $\pm$ 0,8

Los valores medios de pCO<sub>2</sub> en la campaña de invierno son mayores, 579,7  $\pm$  101,7  $\mu$ atm respecto a los valores medios de verano, 464,19  $\pm$  81,1  $\mu$ atm ( $p < 0,001$ ). Ya que la concentración en la atmósfera de CO<sub>2</sub> para el mes de marzo y septiembre de 2018 según los datos aportados por la NOAA es de 408,56 y de 405,02 ppm respectivamente, el sistema se encuentra sobresaturado de CO<sub>2</sub> si se considera una presión atmosférica próxima a 1 atm. Los valores medios de la superficie y del fondo no presentan diferencias significativas ( $p = 0,72$ ), siendo los valores medios de superficie de 514,9  $\pm$  109,3  $\mu$ atm y de fondo 518,9  $\pm$  108,22  $\mu$ atm. En invierno en las estaciones del Mar Mediterráneo los valores de pCO<sub>2</sub> son más bajos respecto a los valores del interior del sistema (Figura 23). Esto puede ser debido una mayor importancia reacciones de oxidación de materia orgánica que dan lugar a una presión parcial de CO<sub>2</sub> mayor dentro del sistema.

En invierno, los valores máximos de  $p\text{CO}_2$  se producen en las estaciones 35 y 36, donde se dan presiones parciales de 914,3 y 850,5  $\mu\text{atm}$  respectivamente. En verano ocurre el comportamiento contrario, y las estaciones 35 y 36 muestran valores menores en comparación con la media del sistema (300,7 y 349,3 respectivamente).

Estas variaciones pueden ser debidas a un predominio de los procesos de mineralización de la materia orgánica en el sedimento en invierno o a la influencia de efluentes procedentes de la rambla de la Carrasquilla próxima a esta zona. Sin embargo, en verano como se comentó con anterioridad, existe un consumo de  $\text{CO}_2$  por parte de las fanerógamas marinas, por lo que la presión parcial de  $\text{CO}_2$  disminuye.

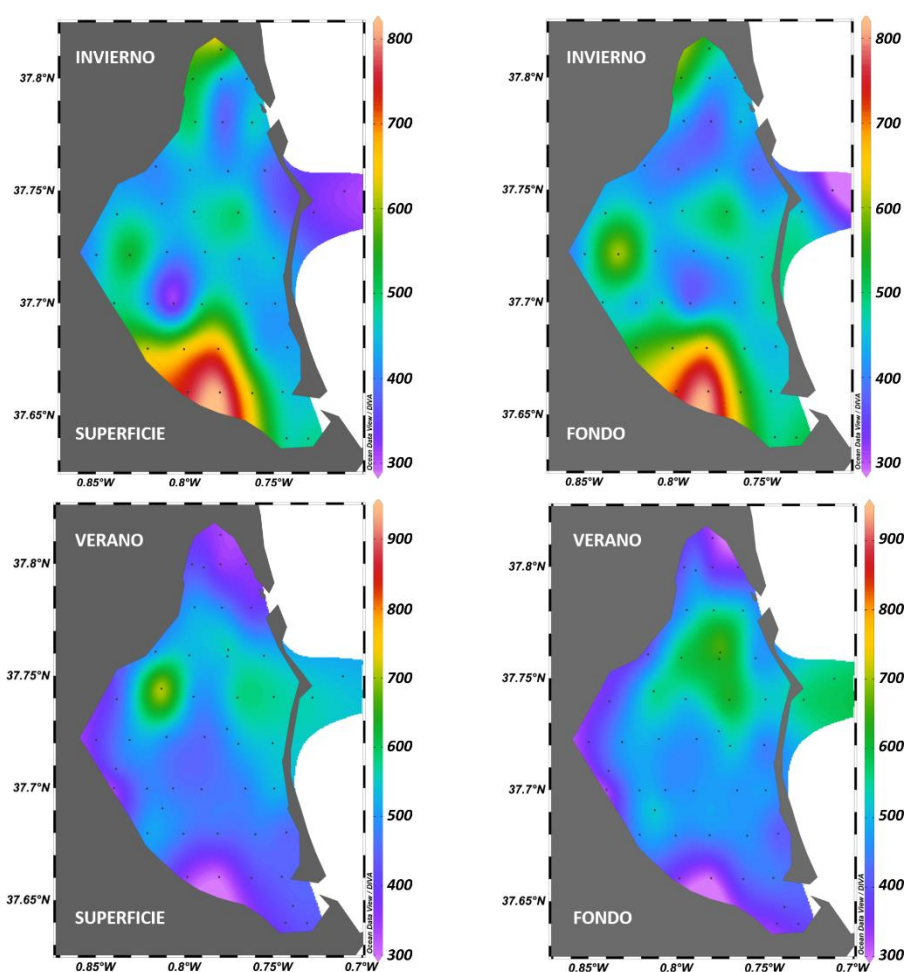


Figura 23. Distribución con la latitud y la longitud de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  ( $\mu\text{atm}$ ) en la superficie y en el fondo en las campañas de invierno y verano realizadas en el Mar Menor.

Factores como la temperatura, la salinidad, el pH y el CID afectan a la distribución del  $p\text{CO}_2$  en el sistema (figura 24). La presión parcial de  $\text{CO}_2$  tiende a disminuir con la temperatura y la salinidad como

consecuencia de una mayor captación de C por los productores primarios durante el verano. Por otra parte, existe una disminución lineal significativa de  $p\text{CO}_2$  con el pH ( $r^2 = 0,6$ ), ya que una disminución del pH desplaza los equilibrios de disociación de ácido carbónico hacia sus formas menos disociadas. De forma similar, los valores de  $p\text{CO}_2$  tienden a aumentar con la concentración de CID, ya que ambas variables se encuentran directamente relacionadas a través de los diferentes equilibrios ácido-base del sistema del carbono inorgánico.

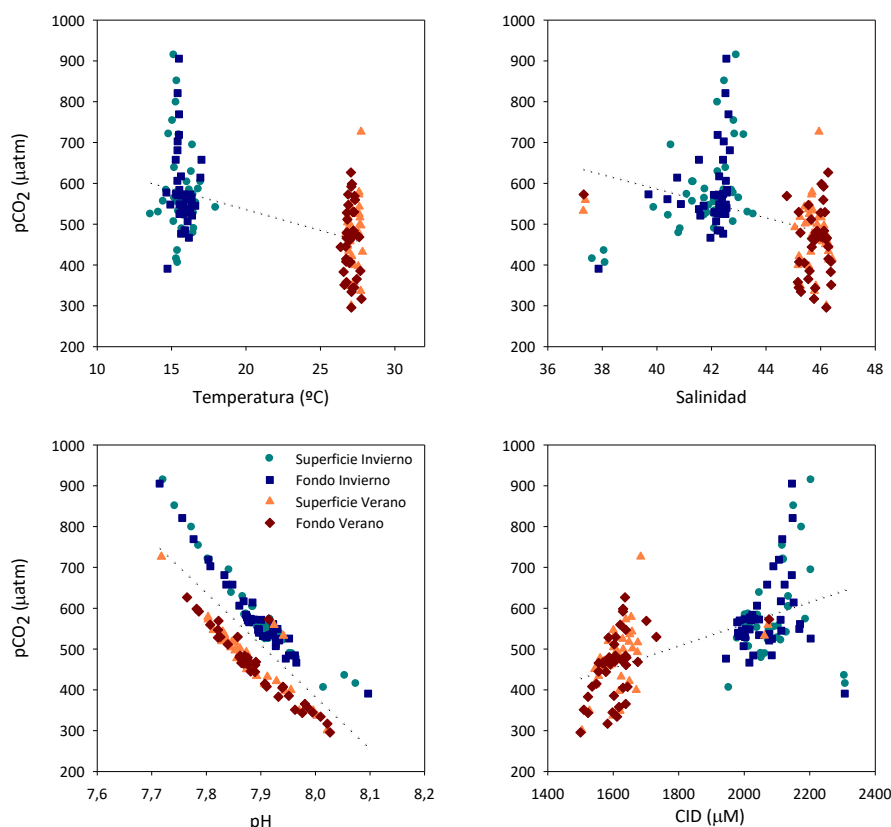


Figura 24. Variación entre la presión parcial de  $\text{CO}_2$  con la temperatura, salinidad, pH y CID.

La concentración media de  $\text{CH}_4$  en invierno y verano es de  $8,3 \pm 2,8$  nM y  $12,8 \pm 6,4$  nM, respectivamente. En verano la concentración de  $\text{CH}_4$  es mayor significativamente ( $p < 0,001$ ), y no se aprecian diferencias ( $p = 0,24$ ) entre la superficie y en el fondo. La metanogénesis en el sedimento constituye la principal fuente de  $\text{CH}_4$  en los sistemas costeros (Reeburgh, 2007), aunque también puede producirse en microambientes anóxicos en el interior de las partículas de materia orgánica disuelta en la columna de agua (Karl y Tilbrook, 1994). Un aumento de la temperatura acelera los procesos de mineralización de la materia orgánica y provoca un aumento de la liberación de  $\text{CH}_4$  hacia la columna de agua. En verano se observa un aumento de la concentración de  $\text{CH}_4$  en las estaciones del oeste del Mar Menor (Figura 25), que puede ser debida a aportes continentales de  $\text{CH}_4$ .

provenientes de las ramblas próximas a dichos puntos como consecuencia de las precipitaciones durante la campaña. En este sentido, la solubilidad del  $\text{CH}_4$  es mayor a medida que disminuye la salinidad. El grado de saturación del  $\text{CH}_4$  en invierno es del 357,8% y en verano de 704,6%, y por tanto, el sistema está sobresaturado de  $\text{CH}_4$ . Los valores más bajos de concentración de  $\text{CH}_4$  se dan en las estaciones del Mar Mediterráneo (Figura 25).

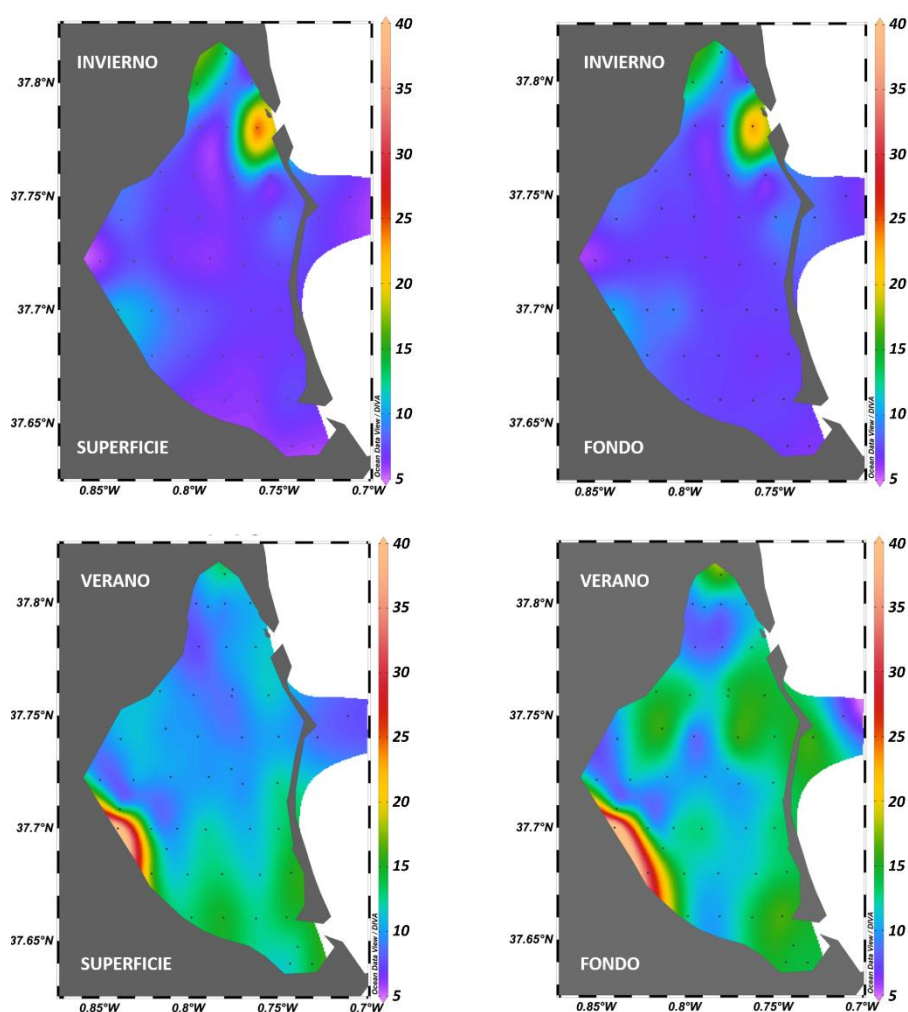


Figura 25. Distribución con la latitud y la longitud de la concentración de  $\text{CH}_4$  (nM) en la superficie y en el fondo en las campañas de invierno y verano realizadas en el Mar Menor.

La concentración media de  $\text{N}_2\text{O}$  en verano es de  $5,0 \pm 0,7$  nM, significativamente menor ( $p < 0,001$ ) respecto a la concentración media de invierno de  $7,9 \pm 0,5$  nM, y no se encuentran diferencias significativas entre superficie y fondo ( $p = 0,3$ ). El grado de saturación del medio en invierno es del 94,0 % mientras que en verano es del 85,1 %, y por tanto, el sistema está subsaturado de  $\text{N}_2\text{O}$ . El nitrógeno inorgánico disuelto es el principal factor que controla la producción bacteriana de  $\text{N}_2\text{O}$ , y numerosos autores han encontrado una correlación entre la concentración de  $\text{N}_2\text{O}$  y la concentración de  $\text{NO}_3^-$  (de



la Paz et al., 2015; Sierra et al., 2017a). Se sabe que, en sistemas que presentan un déficit de nutrientes el proceso de desnitrificación puede consumir  $N_2O$ , por lo que la disminución de  $N_2O$  en verano puede estar relacionado con una intensificación de los procesos de desnitrificación (Murray et al., 2015). En la figura 26, se observa la distribución de los valores de concentración  $N_2O$  en el Mar Menor para las campañas de invierno y verano tanto en la superficie como en el fondo. En invierno los máximos de concentración de  $N_2O$  se dan en el Mar Mediterráneo.

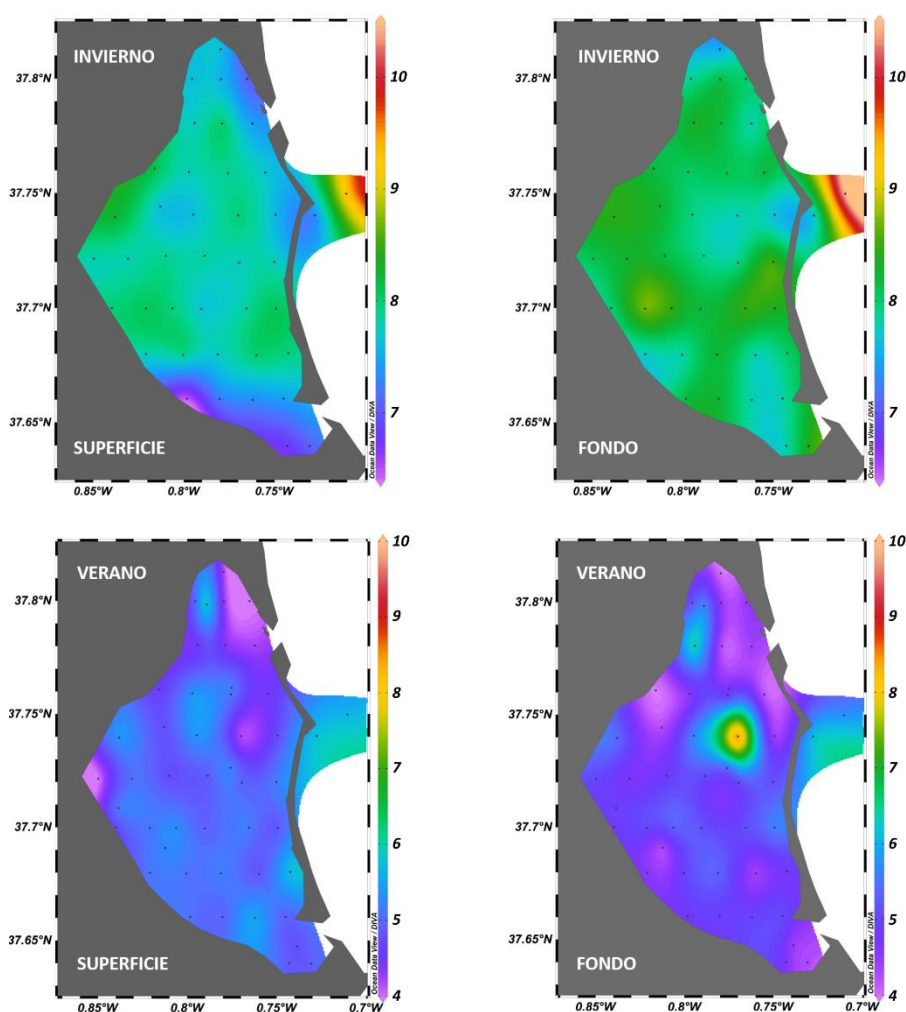


Figura 26. Distribución con la latitud y la longitud de la concentración de  $N_2O$  (nM) en la superficie y en el fondo en las campañas de invierno y verano realizadas en el Mar Menor.

La concentración de  $N_2O$  en la columna de agua tiende a disminuir con la temperatura (Figura 27). Esta tendencia, además de estar motivada por una intensificación de los procesos de desnitrificación, está relacionada con la disminución de la solubilidad con la temperatura que favorece su intercambio con la atmósfera (Figura 27). Por otro lado, en verano la concentración media de  $CH_4$  es mayor debido a la dependencia de la metanogénesis con la temperatura, como se ha comentado previamente.



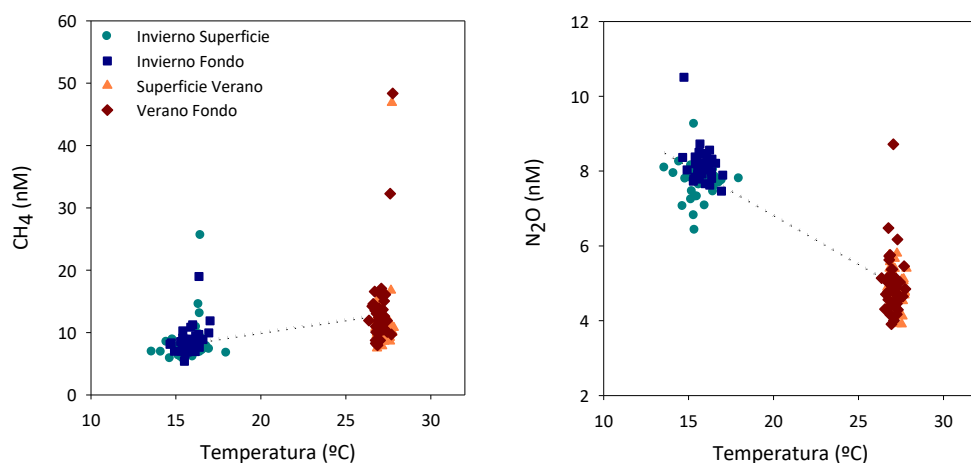


Figura 27. Variación de la concentración de  $\text{CH}_4$  con la temperatura y variación de la concentración de  $\text{N}_2\text{O}$  con la temperatura.

## 6.2. Flujos agua-atmósfera

La velocidad del viento es el principal factor que determina la constante de transferencia, y por tanto, condiciona los flujos de gases a través de la interfase agua-atmósfera. La velocidad del viento en las 2 campañas ha sido relativamente constante, con valores medios de  $1,64$  y  $1,47 \text{ m s}^{-1}$  para la campaña de invierno y verano, respectivamente (Figura 28). De esta forma, la velocidad del viento no contribuye a explicar las diferencias de los flujos a la atmósfera entre las 2 campañas. Se observan vientos predominantes en dirección este en invierno y en dirección suroeste verano, no superando valores de  $2,2 \text{ m s}^{-1}$ .

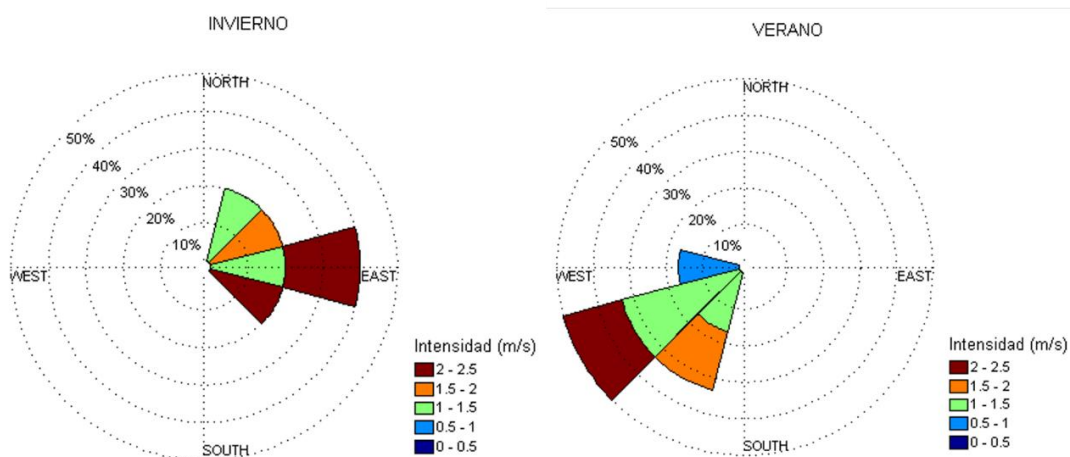


Figura 28. Rosa de vientos para los periodos de muestreo de las campañas de invierno y verano en el Mar Menor.

En la tabla 5 se muestran los valores de los flujos de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O a través de la interfase agua-atmósfera en el Mar Menor.

Tabla 5. Intervalo de variación, valor medio y desviación estándar de los flujos a través de la interfase agua-atmósfera de los gases CO<sub>2</sub> (mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>), CH<sub>4</sub> (μmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) N<sub>2</sub>O (μmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) en situación de invierno y verano en el Mar Menor.

		Invierno	Verano
FCO <sub>2</sub>	Min – Max	-0,3 – 14,6	-3,0 – 7,6
	Media ± SD	4,8 ± 3,2	1,5 ± 2,3
FCH <sub>4</sub>	Min – Max	2,4 – 19,8	6,0 – 48,8
	Media ± SD	5,2 ± 2,9	11,0 ± 6,0
FN <sub>2</sub> O	Min – Max	-1,7 – 0,5	-1,9 – 0,3
	Media ± SD	-0,6 ± 0,4	-0,9 ± 0,5

El flujo medio agua-atmósfera de CO<sub>2</sub> es positivo, por lo que el sistema actúa como fuente hacia la atmósfera. La emisión a la atmósfera es significativamente mayor ( $p < 0,001$ ) en la campaña de invierno, con un flujo medio de  $4,8 \pm 3,2$  mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> en comparación con su valor medio en verano ( $1,5 \pm 2,3$  mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). Cabe destacar que el máximo de emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera tiene lugar en las estaciones 35 y 36 en invierno, con valores de 14,6 y 12,7 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> respectivamente (Figura 29), como consecuencia de la elevada presión parcial de CO<sub>2</sub> presente en la columna de agua. En condiciones de verano se observa la tendencia contraria en esta zona, con flujos negativos y, por lo tanto, el sistema actúa como sumidero de CO<sub>2</sub>. Así pues, aunque en verano la actividad fotosintética disminuya los valores de pCO<sub>2</sub>, el sistema actúa en su conjunto como fuente de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, lo

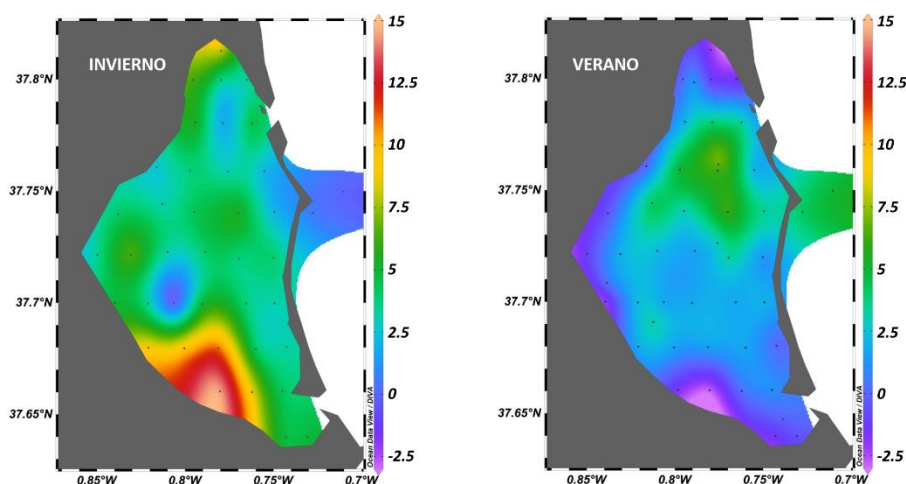


Figura 29. Distribución con la latitud y la longitud del Flujo CO<sub>2</sub> (mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) en las campañas de invierno y verano realizadas en el Mar Menor.

que sugiere un predominio de los procesos respiratorios en el sistema con respecto a la producción primaria, transformándose el carbono orgánico en  $\text{CO}_2$  (Muduli et al., 2012).

El flujo de  $\text{CH}_4$  es positivo, por lo que el Mar Menor actúa como fuente a la atmósfera. La emisión de  $\text{CH}_4$  es significativamente mayor ( $p < 0,001$ ) en verano, con un valor medio de  $11,0 \pm 6 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , que en invierno, con el valor medio de  $5,2 \pm 2,9 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Se observa un flujo máximo de  $48,8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  en la zona oeste cercana a las ramblas (Figura 30). Este máximo coincide con el máximo de concentración de  $\text{CH}_4$  en la columna de agua.

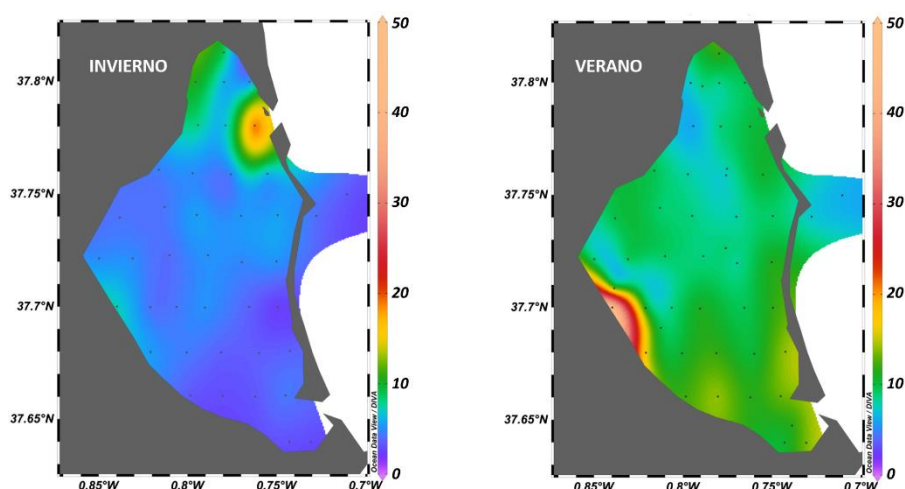


Figura 30. Distribución con la latitud y la longitud del Flujo  $\text{CH}_4$  ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) en las campañas de invierno y verano realizadas en el Mar Menor.

El flujo agua-atmósfera de  $\text{N}_2\text{O}$  es negativo, por lo que de forma general el sistema actúa como un sumidero de este gas. Los valores medios en invierno de  $-0,6 \pm 0,4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  son significativamente menores ( $p < 0,01$ ) que en verano, con un valor medio de  $-0,9 \pm 0,5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Los flujos mayores se dan en el Mar Mediterráneo y coinciden con los máximos de concentración de  $\text{N}_2\text{O}$  en la columna de agua (Figura 31).

En las tablas 6 y 7 se ha realizado una recopilación de los flujos de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  a la atmósfera para diferentes sistemas costeros. Puede observarse como los flujos de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  se encuentran dentro del intervalo de variación descrito para otros sistemas, y la emisión de estos gases a la atmósfera puede considerarse moderada. Por el contrario, los flujos negativos de  $\text{N}_2\text{O}$  no es habitual en los sistemas costeros, lo que pone de manifiesto la importancia de los procesos de desnitrificación sobre el intercambio de este gas con la atmósfera en el Mar Menor.

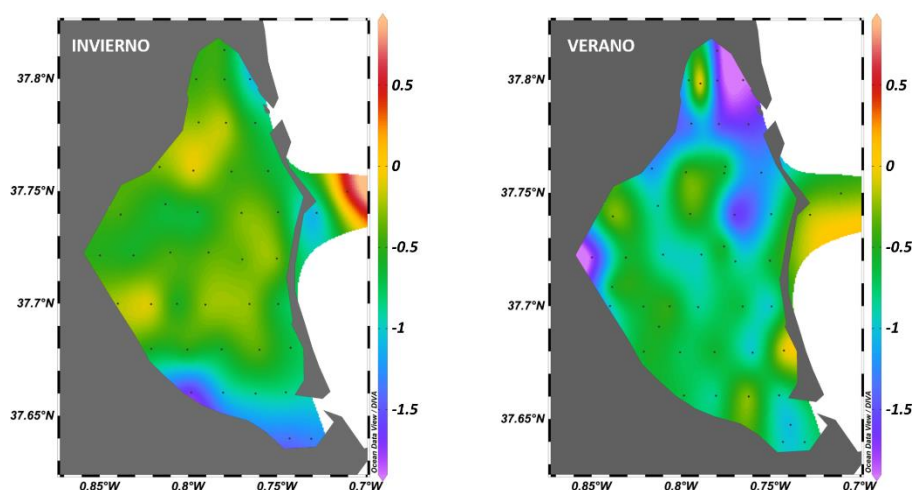


Figura 31. Distribución con la latitud y la longitud del flujo  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) en las campañas de invierno y verano realizadas en el Mar Menor

Tabla 6. Concentración y flujos agua-atmósfera de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  en diferentes sistemas costeros.

Localización	$\text{pCO}_2$ ( $\mu\text{atm}$ )	$\text{CH}_4$ (nM)	Flujo $\text{CO}_2$ ( $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	Flujo $\text{CH}_4$ ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	Referencia
Mar Egeo	--	2,4 – 4,8	--	1,55 – 3,02	Bange et al., 1996
Marismas Bahía de Fundy (France)	--	--	6.8 – 84.1	12.5 – 687.5	Magenheimer et al., 1996
Rio San Pedro	981 – 4680	12.6 – 87.5	73 – 177	34 – 150	Ferron et al., 2007
Manglar Mtoni (Tanzania)	--	13 – 190	1 – 80	10 – 350	Kristensen et al., 2008
Islas Andamán (India)	1246 – 6004	30 – 603	22.7 – 172.8	110 – 470	Linto et al., 2014
Bahía Moreton (Australia)	385 – 26106	1.8 – 889	9.4 – 629.2	13.1 – 632.9	Call et al., 2015
Estuario Korogoro Creek (Australia)	9649 – 25130	5 – 4800	620 – 1128	17200 – 43000	Sadat-Noori et al., 2015
Estuario North Creek (Australia)	600 – 3000	44 – 89	19 – 70	7 – 51	Maher et al., 2015
Estuarios Lupa y Saribas (Malasia)	297 – 5504	3.7 – 135	63 – 935	22.5 – 89.2	Müller et al., 2016a,b
Bahía Guanabara (Brazil)	22 – 3715	19 – 11803	-120.5 – 84.7	242 – 4798	Cotovicz et al., 2015,2016
Golfo de Cádiz	--	3,0 – 19,7	--	1,89 – 69,4	Sierra et al., 2017b
Sistemas costeros Bahía Cádiz	314.0 – 3237	0.9 – 4201	-41.5 – 149	1.1 – 4946	Burgos et al., 2018b
Mar Menor	295,7 – 914,3	5,4 – 48,4	-3 – 14,6	2,4 – 48,8	Este estudio, 2018

Tabla 7. Concentración y flujos agua-atmósfera de N<sub>2</sub>O en diferentes sistemas costeros.

Localización	N <sub>2</sub> O (nM)	Flujo N <sub>2</sub> O (μmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	Referencia
Mar Egeo	6,5 – 7,3	104 - 106	Bange et al. (1996)
Bahía de Tokio	9-139	1.5-153	Hashimoto et al., 1999
Golfo de Méjico	5-7	0.6-11.7	Walker et al., 2010
Golfo de Bengala	4.8-8.1	12.3-54.8	Rao et al., 2013
Estuario del Guadalete	9.7-147.6	-0.1-313.2	Burgos et al., 2015
<i>Golfo de Cádiz</i>	6,4 – 14,8	85,1 – 150,9	Sierra et al. (2017a)
<i>Mar Menor</i>	3,9 – 10,5	-7 - 0,5	Este estudio (2018)

### 6.3. Flujos bentónicos

La cuantificación de los procesos de transferencia entre el sedimento y la columna de agua se ha realizado a partir de las variaciones de concentración con el tiempo en el interior de la cámara bentónica. En las figuras 32 y 33 se muestra la evolución con el tiempo de la concentración de oxígeno, las variables relacionadas con la especiación de carbono inorgánico, y las concentraciones de CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O en el agua incubada por la cámara bentónica. Las variaciones encontradas se encuentran relacionadas con los procesos diagenéticos que tienen lugar en los sedimentos superficiales y han sido descritas por numerosos autores (Forja y Gómez-Parra, 1998; Forja et al., 2004; Burgos et al., 2018a).

Para todas las estaciones se ha encontrado una disminución de la concentración de oxígeno con el tiempo que es consecuencia de la oxidación aerobia de la materia orgánica en los sedimentos superficiales, así como de la oxidación de otros compuestos en estado reducido que se difunden desde mayores profundidades (H<sub>2</sub>S, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y CH<sub>4</sub> fundamentalmente). Por otra parte, la oxidación de la materia orgánica en los sedimentos produce CO<sub>2</sub> que se libera al agua sobrenadante causando 2 efectos, la disminución del pH y el aumento de la concentración de carbono inorgánico (variaciones de AT y CID). La metanogénesis en zonas más profundas del sedimento provoca el aumento de la concentración de CH<sub>4</sub> con el tiempo que se ha encontrado en todos los fondeos de la cámara bentónica. En el caso del N<sub>2</sub>O, se ha observado la existencia de un aumento (figura 32) o una disminución (figura 33) de su concentración con el tiempo. Estas variaciones se encuentran relacionadas con la intensidad relativa de los procesos de nitrificación que libera N<sub>2</sub>O desde el sedimento y de desnitrificación que tiende a consumir las especies oxidadas de nitrógeno inorgánico presentes en el interior de la cámara bentónica.

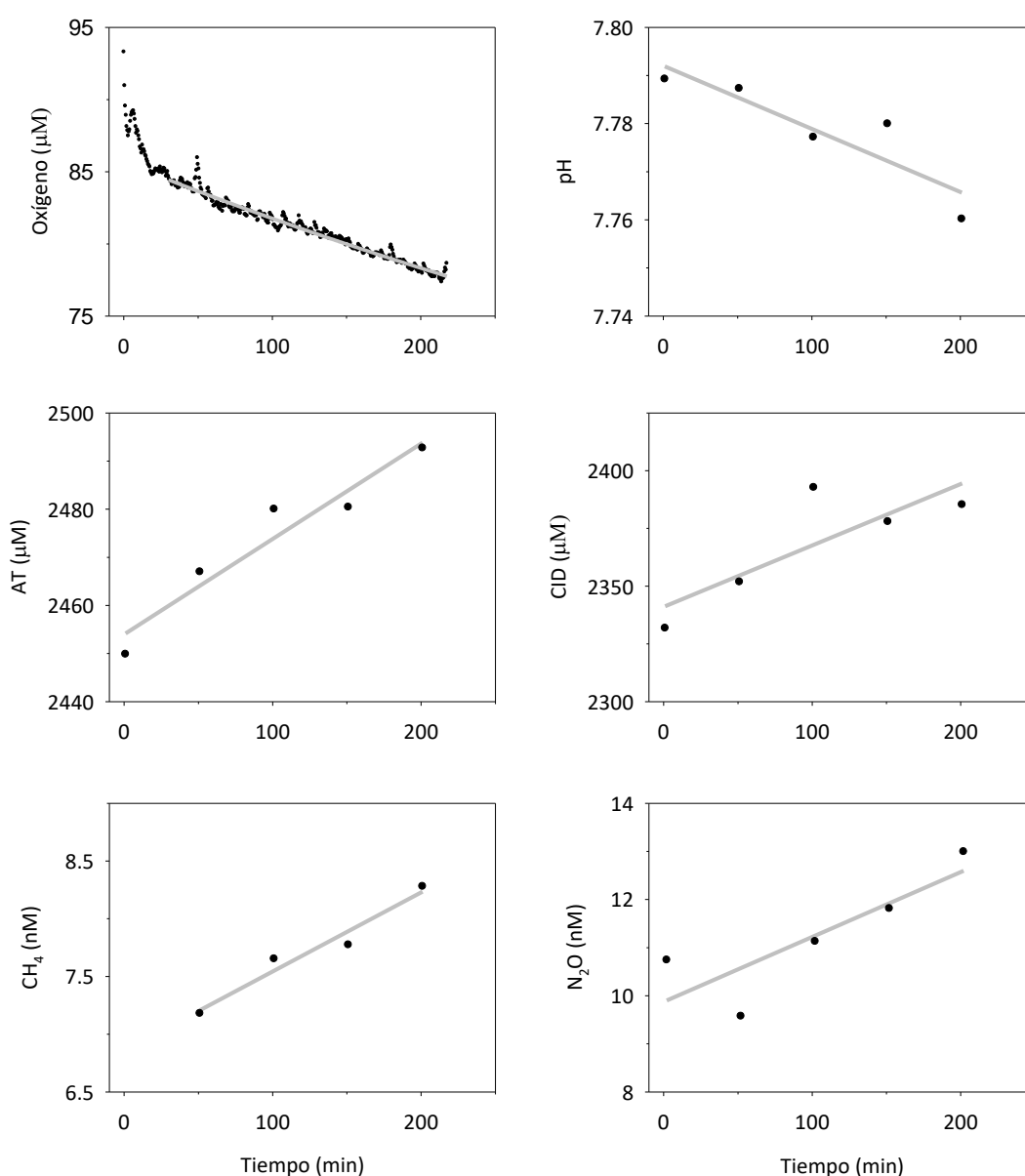


Figura 32. Variaciones de la concentración de oxígeno, pH, alcalinidad total (AT) y las concentraciones de carbono inorgánico disuelto (CID), metano ( $\text{CH}_4$ ) y óxido nítrico ( $\text{N}_2\text{O}$ ) en el interior de la cámara bentónica para la estación CAM 2 en el muestreo de invierno. Se ha superpuesto los ajustes utilizados para la cuantificación de los flujos bentónicos (gris).

En las tablas 8 y 9 se muestran los flujos bentónicos de oxígeno, AT, CID,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$  para las 6 estaciones del Mar Menor en las campañas de invierno y verano. En el anexo III se incluye los ajustes empleados para la cuantificación de estos flujos. Los flujos de oxígeno son en todos los casos negativos, lo que indica su consumo desde el sedimento, mientras que los flujos de AT, CID y  $\text{CH}_4$  son positivos, lo que muestra la liberación de las especies implicadas desde el sedimento.

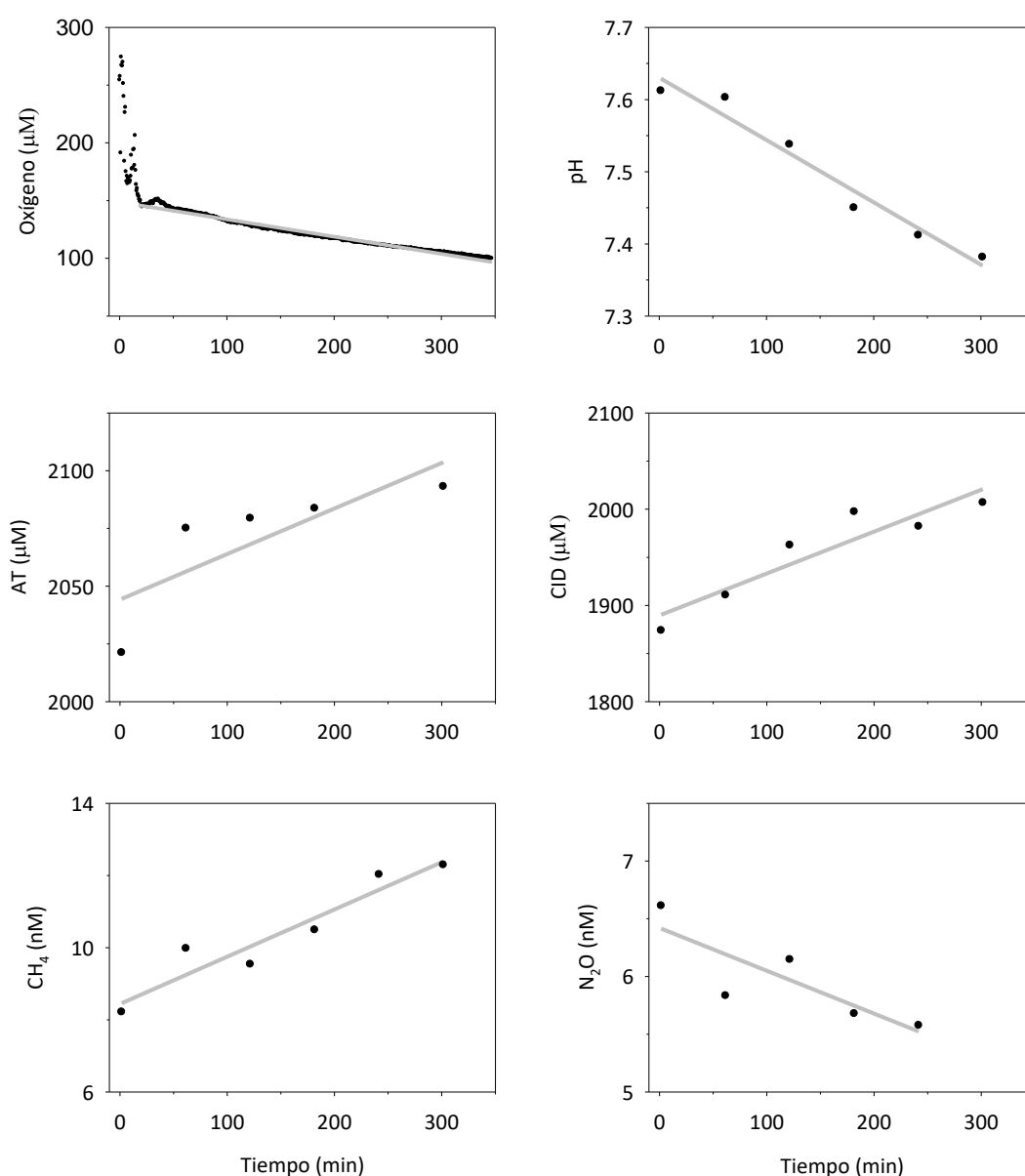


Figura 33. Variaciones de la concentración de oxígeno, pH, alcalinidad total (AT) y las concentraciones de carbono inorgánico disuelto (CID), metano (CH<sub>4</sub>) y óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) en el interior de la cámara bentónica para la estación CAM 2 en el muestreo de verano. Se ha superpuesto los ajustes utilizados para la cuantificación de los flujos bentónicos (gris).

En general se observa una marcada variación estacional, con una intensificación de los procesos de transferencia entre el sedimento y la columna de agua con el aumento de la temperatura. De esta forma, los flujos de AT, CID y CH<sub>4</sub> aumentan en verano un 33,6, 14,2 y 31,0 % respectivamente, mientras que los flujos de OD disminuyen un 27,2 %. Estas variaciones se han relacionado con un aumento de la actividad enzimática de las distintas rutas de oxidación de la materia orgánica en los sedimentos con la temperatura, y ha sido descrita en otros sistemas litorales (Forja et al., 1994). El flujo medio de N<sub>2</sub>O en invierno tiene un valor de 0,8 μmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> y en verano de -0,7 μmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Este

cambio en el sentido de la transferencia de  $\text{N}_2\text{O}$  sugiere una mayor intensidad relativa de los procesos de nitrificación en invierno y de desnitrificación en verano, aunque esta hipótesis habría que corroborarla analizando los flujos bentónicos y las concentraciones en la columna de agua de otras especies de nitrógeno inorgánico ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ ).

A partir de los valores de flujos bentónicos pueden hacerse algunas consideraciones generales sobre las características y procesos que tienen lugar en los sedimentos superficiales.

Tabla 8. Flujos bentónicos de oxígeno (AT), alcalinidad total (AT), carbono inorgánico disuelto (CID), metano ( $\text{CH}_4$ ) y óxido nítrico ( $\text{N}_2\text{O}$ ) en las diferentes estaciones para el muestreo de invierno. Se incluye los valores medios y las desviaciones estándar.

Estación	OD ( $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	AT ( $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	CID ( $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	$\text{CH}_4$ ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	$\text{N}_2\text{O}$ ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )
CAM 1	-41,2	45,1	69,5	3,0	0,9
CAM 2	-39,0	72,5	97,2	4,9	2,5
CAM 3	-33,8	68,9	90,3	1,7	-1,1
CAM 4	-35,7	44,2	65,0	4,7	2,3
CAM 5	-36,2	65,2	93,3	4,3	1,1
CAM 6	-42,7	38,9	53,1	2,0	-1,2
Media	-38,1	55,8	78,1	3,5	0,8
SD	3,4	14,6	18,0	1,4	1,6

Tabla 9. Flujos bentónicos de oxígeno (AT), alcalinidad total (AT), carbono inorgánico disuelto (CID), metano ( $\text{CH}_4$ ) y óxido nítrico ( $\text{N}_2\text{O}$ ) en las diferentes estaciones para el muestreo de verano. Se incluye los valores medios y las desviaciones estándar.

Estación	OD ( $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	AT ( $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	CID ( $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	$\text{CH}_4$ ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )	$\text{N}_2\text{O}$ ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )
CAM 1	-41,2	45,1	69,5	3,0	0,9
CAM 1	-67,5	63,9	89,0	4,2	-1,4
CAM 2	-54,8	72,1	158,9	4,8	0,4
CAM 3	-62,1	51,5	122,2	9,0	-0,7
CAM 4	-43,9	61,2	102,9	3,5	-1,0
CAM 5	-47,5	92,6	107,0	3,7	-0,9
CAM 6	-45,4	44,4	61,0	2,4	-0,5
Media	-53,5	64,3	106,8	4,6	-0,7
SD	9,6	16,9	32,8	2,3	0,6

El cociente entre los flujos de CID y de OD proporciona información sobre la importancia de las rutas anaerobias de oxidación de la materia orgánica en el sedimento. Valores cercanos a 1 indican que la mayor parte de la oxidación de la materia orgánica es aerobia, y a medida que aumenta su valor existe una mayor contribución de las rutas anaerobias en la oxidación de la materia orgánica en el sedimento. Este cociente tiene un valor medio de  $2,1 \pm 0,6$  en invierno y  $2,0 \pm 0,6$  en verano para el Mar Menor.



(tablas 10 y 11), valores próximos a los encontrados por Forja et al, (2004) en diferentes sistemas de la península ibérica ( $1,9 \pm 0,2$ ), y sugieren que una parte importante de la oxidación de la materia orgánica en los sedimentos ocurre por vías anaerobias, fundamentalmente por desnitrificación, sulfatorreducción o metanogénesis.

Los flujos medidos in situ con cámaras bentónicas integran el producto neto de las reacciones diagenéticas que tienen lugar en el sedimento. El flujo de carbono inorgánico es el resultado de la suma de la liberación de carbono inorgánico al agua intersticial por oxidación de materia orgánica y de la disolución de carbonato de calcio, mientras que el flujo de alcalinidad se ve afectado principalmente por la disolución de  $\text{CaCO}_3$  (Berelson et al, 1998). A partir del cociente entre los flujos de alcalinidad total y carbono inorgánico disuelto, Jahnke y Jahnke (2000) propusieron una relación entre la tasa de disolución del  $\text{CaCO}_3$  y la tasa de oxidación del carbono orgánico que viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{FAT}{FCID} = \frac{2DIS}{DIS + COX}$$

Donde FAT es el flujo de alcalinidad total, FCID el flujo de carbono inorgánico disuelto, DIS la tasa de disolución de  $\text{CaCO}_3$  y COX la tasa de oxidación de la materia orgánica. A partir de estas tasas se puede calcular los flujos de carbono inorgánico correspondientes a los procesos de oxidación (F ox) y a la disolución de  $\text{CaCO}_3$  (F dis) (tablas 10 y 11).

Puede observarse como F dis permanece relativamente constante, con valores medios comprendidos entre  $18,5 \pm 5,9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  en invierno y  $18,7 \pm 11,0 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  en verano, mientras que F ox aumenta desde un valor medio de  $59,6 \pm 12,8 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  en invierno a  $88,1 \pm 36,5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  en verano, por tanto, el aumento de los flujos bentónicos de CID con la temperatura se encuentra asociado a una mayor oxidación de la materia orgánica en el sedimento.

Por otra parte, la profundidad de penetración del oxígeno en el sedimento, que define la zona superficial donde se produce la oxidación aeróbica, se puede estimar a partir de la expresión propuesta por Cai y Sayles (1996):

$$L = \frac{2 \phi D_s [OD]_{BW}}{F OD}$$

donde L es la profundidad de penetración de oxígeno,  $\phi$  es la porosidad,  $D_s$  es el coeficiente de difusión de oxígeno en el sedimento,  $[O_2]_{BW}$  es la concentración de oxígeno en el agua del fondo y F OD es el flujo bentónico de oxígeno. Para el cálculo del coeficiente de difusión ( $D_s$ ), se ha empleado la expresión de Sweerts et al, (1991) y el coeficiente de difusión a la dilución infinita ( $D_0$ ) propuesto por Broecker y

Peng (1974). La profundidad de penetración del oxígeno disuelto en invierno tiene un valor de  $6,6 \pm 0,6$  mm, que se reduce a  $4,8 \pm 0,8$  mm en verano como consecuencia del aumento de la oxidación aeróbica de la materia orgánica. Estos resultados son similares a los estimados en otros sistemas costeros, donde la profundidad de penetración del oxígeno se extiende solo a pocos milímetros del sedimento (Jørgensen, 1982; Forja et al., 2004; Ortega et al., 2008; Burgos et al., 2018a).

Tabla 10. Cociente entre los flujos bentónicos de carbono inorgánico (F CID) y oxígeno (F OD), flujos de carbono inorgánico asociados a la oxidación de la materia orgánica (F ox) y a la disolución de  $\text{CaCO}_3$  (F dis) y profundidad de penetración del oxígeno en el sedimento (L) para el muestreo de invierno.

Estación	F CID/F OD	F ox (mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	F dis (mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	L (mm)
CAM 1	1,69	56,5	13,0	6,1
CAM 2	2,49	71,9	25,4	6,4
CAM 3	2,67	65,4	24,9	7,4
CAM 4	1,82	51,3	13,7	7,0
CAM 5	2,58	72,4	20,9	6,9
CAM 6	1,25	39,8	13,3	5,9
Media	2,08	59,6	18,5	6,6
SD	0,58	12,8	5,9	0,6

Tabla 11. Cociente entre los flujos bentónicos de carbono inorgánico (F CID) y oxígeno (F OD), flujos de carbono inorgánico asociados a la oxidación de la materia orgánica (F ox) y a la disolución de  $\text{CaCO}_3$  (F dis) y profundidad de penetración del oxígeno en el sedimento (L) para el muestreo de verano.

Estación	F CID/F OD	F ox (mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	F dis (mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	L (mm)
CAM 1	1,32	67,8	21,2	3,7
CAM 2	2,90	146,3	12,6	4,6
CAM 3	1,97	114,1	8,1	4,0
CAM 4	2,35	87,2	15,7	5,7
CAM 5	2,25	67,6	39,4	5,3
CAM 6	1,34	45,9	15,0	5,5
Media	2,02	88,1	18,7	4,8
SD	0,61	36,5	11,0	0,8

En la Figura 34 se compara la transferencia de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  a través de las interfases sedimento-agua y agua-atmósfera. Sus valores se han obtenido a partir de los valores medios de los flujos considerando las 2 campañas y la extensión que presenta el Mar Menor (135 km<sup>2</sup>), y permiten una primera aproximación a los ciclos biogeoquímicos de estos gases en el sistema. La producción bentónica de CID ( $45,3 \cdot 10^8$  mol año<sup>-1</sup>) es del orden de 30 veces superior a las emisiones a la atmósfera ( $45,3 \cdot 10^8$  mol año<sup>-1</sup>). Además existen entradas de CID desde el Mediterráneo con las mareas, ya que la concentración de CID es mayor en las estaciones externas (39 y 40), y presumiblemente aportes a

través de las ramblas situadas al suroeste del sistema. Por tanto existe un importante consumo que se ha asociado a la recuperación de las praderas de fanerógamas a partir de 2017.

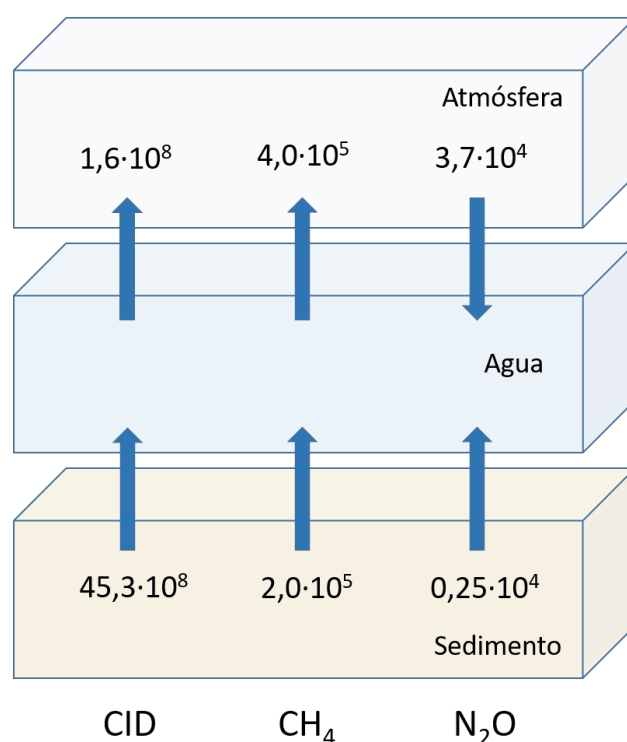


Figura 34. Intercambio de CID, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O entre el sedimento, la columna de agua y la atmósfera en el Mar Menor. Los flujos están expresados en mol año<sup>-1</sup>.

En lo que se refiere al metano, la producción bentónica ( $2,0 \cdot 10^5$  mol año<sup>-1</sup>) constituye la mitad de las emisiones a la atmósfera ( $4,0 \cdot 10^5$  mol año<sup>-1</sup>). La diferencia debería estar relacionada con la producción de CH<sub>4</sub> por metanogénesis en el material particulado, la exportación de CH<sub>4</sub> con las mareas hacia el Mediterráneo (las concentraciones son menores en las estaciones 39 y 40 que en el interior del sistema) y la entrada continentales a través de las ramblas.

Para el N<sub>2</sub>O, existen entradas en la columna de agua por producción bentónica ( $0,25 \cdot 10^4$  mol año<sup>-1</sup>) y también desde la atmósfera ( $3,7 \cdot 10^4$  mol año<sup>-1</sup>). Así mismo, el Mar Menor recibe entradas de N<sub>2</sub>O con las mareas desde el Mediterráneo (la concentración es mayor en las estaciones 39 y 40) y a través de las ramblas que habría que cuantificar. La desnitrificación se presenta como el principal proceso que consume este gas en la columna de agua.

En 2015, el Mar Menor experimentó un cambio drástico, el exceso de nutrientes en el medio y la ausencia de las poblaciones de medusas provocaron una proliferación masiva de fitoplancton (figura

35). El aumento de turbidez provocó una importante reducción de las praderas de fanerógamas, generando materia orgánica en los sedimentos y la intensificación de los procesos de degradación en el sistema. De forma paralela se registró en el sistema una importante disminución de la densidad de medusas. Los resultados obtenidos en este estudio indican una recuperación de las condiciones naturales del Mar Menor. Los relativamente bajos valores de la concentración de clorofila ( $6,7 \mu\text{g L}^{-1}$  en invierno y  $3,6 \mu\text{g L}^{-1}$ ) en comparación a los máximos obtenidos en 2016 (Figura 35, Belando et al., 2017) ha contribuido al aumento de la transparencia de la columna de agua y la mayor extensión de las zonas ocupadas por fanerógamas. También se ha producido el aumento de las poblaciones de medusas hasta niveles similares a los encontrados antes de 2015, que podría haber tenido un papel importante en la recuperación del sistema por su competencia con el fitoplancton por los nutrientes.

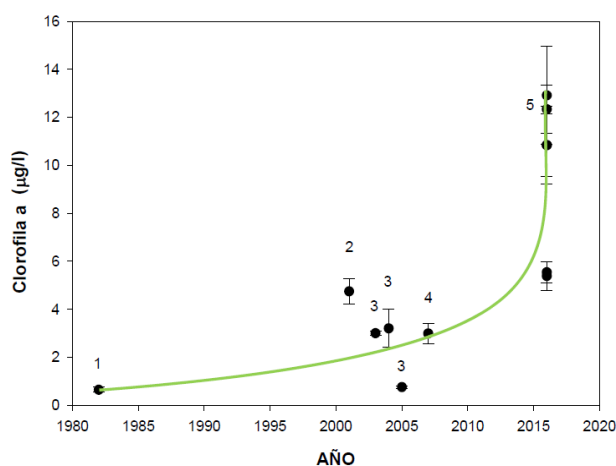


Figura 35. Evolución de la concentración de clorofila ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) en el Mar Menor desde 1980 hasta la 2017 (Belando et al., 2017).

## 7. CONCLUSIONES

1. La disminución de los valores de AT, CID, y  $p\text{CO}_2$  en verano se ha relacionado con la recuperación de las praderas de fanerógamas y el aumento de la actividad fotosintética. El Mar Menor se comporta como una fuente de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera durante todo el año con un flujo medios de  $3,1 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , lo que supone una emisión a la atmósfera de  $1,5 \cdot 10^8 \text{ mol CO}_2 \text{ año}^{-1}$ .
2. Existe un aumento de la concentración de  $\text{CH}_4$  en la columna de agua con la temperatura, que pone de manifiesto la intensificación de la metanogénesis tanto en el sedimento como en el material particulado durante el verano. En las dos campañas realizadas, el Mar Menor se comporta como una fuente de  $\text{CH}_4$  a la atmósfera, con un flujo medio de  $8,1 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , lo que constituye una emisión neta de  $4,0 \cdot 10^5 \text{ mol CH}_4 \text{ año}^{-1}$ . Por el contrario, el Mar Menor se encuentra subsaturado de  $\text{N}_2\text{O}$  que probablemente se encuentra relacionado con la intensidad de la desnitrificación en el sistema. En este caso su flujo medio es de  $-0,7 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , que se traduce en una captura de  $3,5 \cdot 10^4 \text{ mol N}_2\text{O} \text{ año}^{-1}$ .
3. Los flujos bentónicos de CID y  $\text{CH}_4$  son positivos y experimentan un aumento con la temperatura como consecuencia de una intensificación de los procesos de mineralización de la materia orgánica en el sedimento. Sus flujos medios son  $92,0 \text{ mmol CID m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  y  $4,1 \text{ } \mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Durante el invierno, los sedimentos actúan como una fuente de  $\text{N}_2\text{O}$  a la columna de agua con un flujo medio de  $0,8 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  probablemente asociado a procesos de nitrificación. En verano, el flujo medio es negativo ( $-0,7 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) indicando una mayor importancia de la desnitrificación.

El Mar Menor es un sistema complejo y la comprensión de su funcionamiento es de gran interés por los servicios ecosistémicos que presenta. Aunque el sistema parece ser que se está recuperando, su fragilidad requiere de un seguimiento en el tiempo. Un estudio del porcentaje de recuperación de las praderas de fanerógamas, de los aportes de carbono orgánico e inorgánico y nutrientes ayudarán a completar este trabajo y a conocer más este característico sistema.



## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Arévalo, L., 1988. El Mar Menor como sistema forzado por el Mediterráneo. Control hidráulico y agentes fuerza. *Boletín del Instituto español de Oceanografía*, 5, 63-96.
- Arp, D.J., Stein, L.Y., 2003. Metabolism of inorganic N compounds by ammonia-oxidizing bacteria. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 38, 471-495.
- Atekwana, E. A., Tedesco, L. P., Jackson, L. R., 2003. Dissolved inorganic carbon (DIC) and hydrologic mixing in a subtropical riverine estuary, southwest Florida, USA. *Estuaries*, 26, 1391-1400.
- Baird, C., 2001. *Química ambiental*. Reverté. 501p.
- Ballester, R., 1985. Biomasa, estacionalidad y distribución de tres macrófitos: *Ruppia cirrhosa*, *Cymodocea nodosa* y *Caulerpa prolifera* en el Mar Menor (Murcia, SE de España). In *Anales de Biología*, 4, 31-36.
- Bange, H.W., Rapsomanikis, S., Andreae, M.O., 1996. The Aegean Sea as a source of atmospheric nitrous oxide and methane. *Marine Chemistry*, 53, 41-49.
- Bange, H. W., 2006. Nitrous oxide and methane in European coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 70, 361-374.
- Bange, H. W., 2008. *Gaseous nitrogen compounds (NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) in the ocean*. En: Nitrogen in the Marine Environment (D.G. Capone, D.A. Bronk, M.R. Mulholland, E.J. Carpenter, Ed.) Elsevier Press, Amsterdam, 51-94.
- Belando, M.D., Bernardeau-Esteller, J., García-Muñoz, R., Ramos-Segura, A., Santos-Echeandía, J., García-Moreno, P., Carreño, F., Ruiz, J.M., 2017. Evaluación del estado de conservación de las praderas de *Cymodocea nodosa* en la laguna costera del Mar Menor. 2014-2016. *Informe del Instituto Español de Oceanografía y la Asociación de Naturalistas del Sureste*. Murcia. 157p.
- Berelson, W.M., Reggie, D., Longmore, A., Kilgore, T., Nicholson, G., Skyring, G., 1998. Benthic nutrient recycling in Port Phillip Bay, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 46, 917-934.
- Borges, A., Abril, G., 2011. 5.04-Carbon dioxide and methane dynamics in estuaries. *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, 5, 119-161.
- Broecker, W.S., Peng, T., H., 1974. Gas exchange rates between air and sea. *Tellus*, 26, 21-35.
- Broecker, W.S., 1991. The great ocean conveyor. *Oceanography*, 4, 79-89.
- Burdige, D. J., Komada, T., 2011. Anaerobic oxidation of methane and the stoichiometry of remineralization processes in continental margin sediments. *Limnology and Oceanography*, 56, 1781-1796.
- Burgos, M., Sierra, A., Ortega, T., Forja, J. M., 2015. Anthropogenic effects on greenhouse gas (CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O) emissions in the Guadalete River Estuary (SW Spain). *Science of the Total Environment*, 503, 179-189.

- Burgos, M., Ortega, T., Bohorquez, J., Corzo, A., Rabouille, C., Forja, J.M., 2018a. Seasonal variation of early diagenesis and greenhouse gas production in coastal sediments of Cadiz Bay: Influence of anthropogenic activities. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 200, 99-115.
- Burgos M., Ortega, T., Forja, J.M., 2018b. Carbon Dioxide and Methane Dynamics in Three Coastal Systems of Cadiz Bay (SW Spain). *Estuaries and Coast*, 41, 1069-1088.
- Cai, W.J., Sayles, F.L., 1996. Oxygen penetration depths and fluxes in marine sediments. *Marine Chemistry*, 52, 123-131.
- Cai, W. J., 2011. Estuarine and coastal ocean carbon paradox: CO<sub>2</sub> sinks or sites of terrestrial carbon incineration? *Annual Review of Marine Science*, 3, 123-145.
- Call, M., Maher, D.R., Santos, I.R., Ruiz-Halpern, S., Mangion, P., Sanders, C.J., Erler, D.V., Oakes, J.M., Rosentreter, J., Murray, R., Eyre, B.D., 2015. Spatial and temporal variability of carbon dioxide and methane fluxes over semi-diurnal and spring-neap-spring timescales in a mangrove creek. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 150, 211-225.
- Capone, D., Kiene, R., 1988. Comparison of microbial dynamics in marine and freshwater sediments: Contrasts in anaerobic carbon catabolism. *Limnology and Oceanography*, 33, 725-749.
- Cotovicz, L.C., Knoppers, B.A., Brandini, N., Costa Santos, S.J., Abril, G., 2015. A large CO<sub>2</sub> sink enhanced by eutrophication in a tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). *Biogeosciences*, 12, 6125-6146.
- Cotovicz, L.C., Knoppers, B.A., Brandini, N., Poirier, D., Costa Santos, S.J., Abril, G., 2016. Spatio-temporal variability of methane (CH<sub>4</sub>) concentrations and diffusive fluxes from a tropical coastal embayment surrounded by a large urban area (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). *Limnology and Oceanography*, 61, 238-252.
- Cruzen, P.J., 1970. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 96, 320-325.
- Culkin F., Cox, R.A., 1966. Sodium, potassium, magnesium, calcium and strontium in seawater. In *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 13, 789-804.
- De Andrés, M., Barragán, J.M., 2016. Desarrollo Urbano en el Litoral a Escala Mundial. Método de Estudio para su Cuantificación. *Revista de Estudios Andaluces*, 33, 64-83.
- De Angelis, M.A., Lee, C., 1994. Methane production during zooplankton grazing on marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 39, 1298-1308.
- De la Paz, M., Huertas, I.E., Flecha, S., Ríos, A.F., Pérez, F.F., 2015. Nitrous oxide and methane in Atlantic and Mediterranean waters in the Strait of Gibraltar: air-sea fluxes and inter-basin exchange. *Progress in Oceanography*, 138, 18-31.
- Dickson, A.G., 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 28, 609-623.



- Dickson, A.G., Wesolowski, D.J., Palmer, D.A., Mesmer, R.E., 1990. Dissociation constant of bisulfate ion in aqueous sodium chloride solutions to 250. degree. C. *Journal of Physical Chemistry*, 94, 7978-7985.
- Dickson, A. G., Sabine, C. L., Christian, J. R., 2007. *Guide to best practices for ocean CO<sub>2</sub> measurements*. North Pacific Marine Science Organization.
- Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1991 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. *Diario oficial de la Unión Europea*, 30 mayo de 1991, pp. 40-52. Ref. 31991L0271.
- Directiva 91/676/ECC del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura. *Diario oficial de la Unión Europea*, 31 diciembre de 1991, pp. 1-8. Ref. 31991L0676.
- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. *Diario oficial de la Unión Europea*, 22 de diciembre 2000, pp. 1-73. Ref. 32000L0060.
- Duarte, C. M., Hendriks, I. E., Moore, T. S., Olsen, Y.S., Steckbauer, A., Ramajo, L., McCulloch, M., 2013. Is ocean acidification an open-ocean syndrome? Understanding anthropogenic impacts on seawater pH. *Estuaries and Coasts*, 36, 221-236.
- Ferrón, S., Ortega, T., Gómez-Parra, A., Forja, J.M., 2007. Seasonal study of dissolved CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O in a shallow tidal system of the bay of Cádiz (SW Spain). *Journal of Marine Systems*, 66, 244-257.
- Ferrón, S., 2009. Flujos verticales de gases con efecto invernadero en sistemas litorales: producción bentónica y emisiones a la atmósfera. Tesis doctoral, Universidad de Cádiz. 246 pp.
- Ferrón, S., Ortega, T., Forja, J.M., 2010. Nitrous oxide distribution in the north-eastern shelf of the Gulf of Cadiz (SW Iberian Peninsula). *Marine Chemistry*, 119, 22-32.
- Forja, J.M., Blasco, J., Gómez-Parra, A., 1994. Spatial and seasonal variations of "in situ" benthic fluxes in the Bay of Cadiz (SW Spain). *Estuarine Coastal and Shelf Sciences*, 39, 127-141.
- Forja, J.M., Gómez-Parra, A., 1998. Measuring nutrient fluxes across the sediment-water interface using benthic chambers. *Marine Ecology Progress Series*, 164, 95-105.
- Forja, J.M., Ortega, T., DelValls, T.A., Gómez-Parra, A., 2004. Benthic fluxes of inorganic carbon in shallow coastal ecosystems of the Iberian Peninsula. *Marine Chemistry*, 85, 141-156.
- Fraile-Nuez, E., Machín, F., Santa-Casiano, J.M., 2017. Estudio oceanográfico integral de alta resolución de la laguna costera del Mar Menor, Murcia. *Campaña MM1116*.
- Froelich, P., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et cosmochimica acta*, 43, 1075-1090.
- Gamito, S., Gilabert, J., Marcos, C., Pérez-Ruzafa, A., 2005. Effects of Changing Environmental Conditions on Lagoon Ecology. En: *Coastal Lagoons: Ecosystem Processes and Modeling for*

- Sustainable Use and Development* (Gönenc, I.E., Wolflin, J.P., Eds), CRC Press, Boca Raton, Florida, 193-229.
- González Dávila, M., 2010. Cambios en el sistema del dióxido de carbono en la región este del océano Atlántico. *Proyecto de investigación CARBATLAN*.
- Goyet C., Brewer P.G., 1993. Biochemical Properties of the Oceanic Carbon Cycle. En: *Modelling Oceanic Climate Interactions. NATO ASI Series (Series I: Global Environmental Change)*, vol 11 (Willebrand J., Anderson D.L.T., Eds.) Springer, Berlin, Heidelberg, 271-297.
- Grasshoff, K., Determination of oxygen. En: *Methods of Seawater Analysis* (K. Grasshoff, K., Ehrhardt, M., Kremling, K., Eds.) Verlag Chermie, Weinheim, 61-72.
- Hashimoto, S., Gojo, K., Hikota, S., Sendai, N., y Otsuki, A., 1999. Nitrous oxide emissions from coastal waters in Tokyo Bay. *Marine Environmental Research*, 47, 213-223.
- IPCC [Intergovernmental Panel of Climate Change], 2013. (Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P.M., Eds.) *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the IPCC*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535p.
- Jahnke, R.A., Jahnke, D.B., 2000. Rates of C, N, P and Si recycling and denitrification at the US Mid-Atlantic continental slope depocenter. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 47, 1405-1428.
- Jassal, R. S., Black, T.A., Roy, R., y Ethier, G., 2011. Effect of nitrogen fertilization on soil CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O fluxes, and soil and bole respiration. *Geoderma*, 162, 182-186.
- Jiang, L.Q, Cai, W.J., Wang, Y., 2008. A comparative study of carbon dioxide degassing in river- and marine-dominated estuaries. *Limnology and Oceanography*, 53, 2603-2615.
- Jørgensen, B.B., 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed—the role of sulfate reduction. *Nature*, 296, 643-645.
- Jørgensen, B. B., 1996. Eutrophication in coastal marine ecosystems. *Coastal and estuarine studies*.
- Judd, A. G., Hovland, M., Dimitrov, L. I., Garcia Gil, S., Jukes, V., 2002. The geological methane Budget at continental margins and its influence on climate change. *Geofluids*, 2, 109-126.
- Karl, D.M., Tilbrook, B.D., 1994. Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter. *Nature*, 368, 732.
- Kikinger, R., 1992. *Cotylorhiza tuberculata* (Cnidaria: Scyphozoa)-Life history of a stationary population. *Marine Ecology*, 13, 333-362.
- Kirschke, S., Bousquet, P., Ciais, P., Saunois, M., Canadell, J.G., Dlugokencky, E.J., Bergamaschi, P., Bergmann, D., Blake, D.R., Bruhwiler, L., 2013. Three decades of global methane sources and sinks. *Nature Geoscience*, 6, 813-823.

- Kristensen, E., Flindt, M.R., Ulomi, S., Borges, A.V., Abril, G., Bouillon, S., 2008. Emission of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> to the atmosphere by sediments and open waters in two Tanzanian mangrove forests. *Marine Ecology Progress Series*, 370, 53-67.
- Laurelle, G.G., Dürr, H.H., Slomp, C.P., Borges, A.V., 2010. Evaluation of sinks and sources of CO<sub>2</sub> in the global ocean using spatially-explicit typology of estuaries and shelves. *Geophysical Research Letters*, 37,15.
- Lee, K., Millero, F. J., & Campbell, D. M., 1996. The reliability of the thermodynamic constants for the dissociation of carbonic acid in seawater. *Marine Chemistry*, 55, 233-245.
- León, V.M., Bellido, J.M., 2016. *Mar Menor: una laguna singular y sensible. Evaluación científica de su estado*. Instituto Español de Oceanografía, Ministerio de Economía y Competitividad, 414p.
- Le Quéré, C., Raupach M.R, Canadell J.G, Marland G, et al., 2009. Trends in the sources and sinks of carbon dioxide. *Nature geoscience*, 2, 831.
- Linto, N., Barnes, J., Ramachandran, R., J., Divia, J., Ramachandran, P., Upstill-Goddard, R.C., 2014. Carbon dioxide and methane emissions from mangrove-associated waters of the Andaman Islands, Bay of Bengal. *Estuaries and Coasts*, 37, 381-398.
- Liss, P.S., Merlivat, L., 1986. Air-Sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. En: *The Role of air-sea exchange in geochemical cycling* (P. Buat-Menard, Ed.) Reidel, Boston, Massachusetts, 113-129.
- Lloret, J., Marín, A., Marín-Guirao, L., 2008. Is coastal lagoon eutrophication likely to be aggravated by global climate change? *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 78, 403-412.
- Mackenzie, F.T., 1999. *Global biogeochemical cycles and the physical climate system*. Global Change Instruction Program, University Corporation for Atmospheric Research (UCAR), Boulder, Colorado, 75p.
- Mackenzie, F.T., Lerman, A., Andersson, A.J., 2004. Past and present of sediment and carbon biogeochemical cycling models. *Biogeosciences*, 1, 11-32.
- Magenheimer, J.F., Moore, T.R., Chmura, G. L., Daoust, R.J., 1996. Methane and carbon dioxide flux from a macrotidal salt marsh, Bay of Fundy, New Brunswick. *Estuaries*, 19, 139-145.
- Maher, D.T., Cowley, K., Santos, I.R., Macklin, P., Eyre, B.D., 2015. Methane and carbon dioxide dynamics in a subtropical estuary over a diel cycle: insights from automated in situ radioactive and stable isotope measurements. *Marine Chemistry*, 168, 69-79.
- Martínez-Alvarez, V., Gallego-Elvira, B., Maestre-Valero, J.F., Tanguy, M., 2011. Simultaneous solution for water, heat and salt balances in a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 91, 250-261.
- Middelburg, J.J., Nieuwenhuize, J., Inversen, N., Hogh, N., De Wilde, H., Helder, W., Seifert, R., Christof, O., 2002. Methane distribution in European tidal estuaries. *Biogeochemistry*, 59, 95-119.
- Millero, F.J., Graham, T. B., Huang, F., Bustos-Serrano, H., and Pierrot, D., 2006. Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Marine Chemistry*, 100, 80-94.

Millero, F.J., 2011. *Chemical oceanography*. CRC press.

Moreno-González, R., Campillo, J. A., García, V., León, V.M., 2013. Seasonal input of regulated and emerging organic pollutants through surface watercourses to a Mediterranean coastal lagoon. *Chemosphere*, 92, 247-257.

Moreno-González, R., León, V.M., 2017. Presence and distribution of current-use pesticides in surface marine sediments from a Mediterranean coastal lagoon (SE Spain). *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 8033-8048.

Mucci, A., 1983. The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures and one atmosphere total pressure. *American Journal of Science*, 283, 780-799.

Muduli, P.R., Kanuri, V.V., Robin, R.S., Kumar, B.C., Patra, S., Raman, A.V., Subramanian, B.R., 2012. Spatio-temporal variation of CO<sub>2</sub> emission from Chilika Lake, a tropical coastal lagoon, on the east coast of India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 113, 305-313.

Muduli, P.R., Kanuri, V.V., Robin, R.S., Kumar, B.C., Patra, S., Raman, A.V., Rao, G.N., Subramanian, B. R., 2013. Distribution of dissolved inorganic carbon and net ecosystem production in a tropical brackish water lagoon, India. *Continental Shelf Research*, 64, 75-87.

Müller, D., Warneke, T., Rixen, T., Müller, M., Mujahid, A., Bange, H.W., Notholt, J., 2016a. Fate of terrestrial organic carbon and associated CO<sub>2</sub> and CO emissions from two Southeast Asian estuaries. *Biogeosciences*, 13, 691-705.

Müller, D., Bange, H.W., Warneke, T., Rixen, T., Müller, M., Mujahid, A., Notholt, J., 2016b. Nitrous oxide and methane in two tropical estuaries in a peat-dominated region of northwestern Borneo. *Biogeosciences*, 13, 2415-2428.

Murray, R.H., Erler, D.V., Eyre, B.D., 2015. Nitrous oxide fluxes in estuarine environments: response to global change. *Global change biology*, 21, 3219-3245.

Nakamoto, K., 1997. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Chemistry. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 419p.

NIST [National Institute of Standards and Technology], US Department of Commerce, s.f. Evaluated Infrared Reference Spectra .*Chemistry webbook*. <http://webbook.nist.gov>.

NOAA [National Oceanic & Atmospheric Administration. Earth System Research Laboratory, Global Monitoring Division], <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/aggi.html>

Noble, I., Scholes, R.J., 2001. Sinks and the Kyoto protocol. *Climate policy*, 1, 5-25.

Oktyabrskiy, V.P., 2016. A new opinion of the greenhouse effect. *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and mathematics*, 2, 124-126.

OMM [Organización Meteorológica Mundial], 2011. OMM Boletín sobre los gases de efecto invernadero. Estado de los gases de efecto invernadero en la atmósfera según las

- observaciones mundiales realizadas en 2010. Organización Meteorológica Mundial [https://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/documents/GHGbulletin\\_7\\_es.pdf](https://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/documents/GHGbulletin_7_es.pdf)
- OMM [Organización Meteorológica Mundial], 2018. Boletín de la OMM sobre los gases de efecto invernadero. Estado de los gases de efecto invernadero en la atmósfera según las observaciones mundiales realizadas en 2017. Organización Meteorológica Mundial. [https://library.wmo.int/doc\\_num.php?explnum\\_id=5463](https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=5463)
- Ortega, T., Ponce, R., Forja, J.M., Gómez-Parra, A., 2008. Benthic fluxes of dissolved inorganic carbon in the Tinto-Odiel system (SW of Spain). *Continental Shelf Research*, 28, 458-469.
- Park, K., 1969. Oceanic CO<sub>2</sub> system: an evaluation of ten methods of investigation. *Limnology and Oceanography*, 14, 179-186.
- Pedraza, A. C., Díaz, A. R., y Soto, I. E., 2015. Cambios paisajísticos y efectos medioambientales debidos a la agricultura intensiva en la Comarca de Campo de Cartagena-Mar Menor (Murcia). *Estudios geográficos*, 76, 473-498.
- Pérez-Ruzafa, A., Marcos, C., Gilbert, J., 2005. The ecology of the Mar Menor coastal lagoon: a fast changing ecosystem under human pressure. En: *Coastal Lagoons: Ecosystem Processes and Modelling for Sustainable Use and Development* (J.E.Gonenc, J. Wolflin, Eds.) CRC Press, Boca Raton, 392-422.
- Pierrot, D., Lewis, E., Wallace, DWR., 2006. MS Excel Program Developed for CO<sub>2</sub> System Calculations. ORNL/CDIAC-105a. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.
- Rao, G.D., Rao, V.D., Sarma, V.V.S.S., 2013. Distribution and air-sea exchange of nitrous oxide in the coastal Bay of Bengal during peak discharge period (southwest monsoon). *Marine Chemistry*, 155, 1-9.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H. Richards, F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of sea-water. *The Sea*, 2, 26-77.
- Reeburgh, W. S., 2007. Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical reviews*, 107, 486-513.
- Ribas-Ribas, M., Hernández-Ayón, J. M., Camacho-Ibar, V. F., Cabello-Pasini, A., Mejia-Trejo, A., Durazo, R., Galindo-Bect, S., Souza, A.J., Forja, J.M., Siqueiros-Valencia, A., 2011. Effects of upwelling, tides and biological processes on the inorganic carbon system of a coastal lagoon in Baja California. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 95, 367-376.
- Sadat-Noori, M., Santos, I.R., Sanders, C.J., Sanders, L.M., Maher, D.T., 2015. Groundwater discharge into an estuary using spatially distributed radon time series and radium isotopes. *Journal of Hydrology*, 528, 703-719.
- Sarmiento, J.L., Gruber, N., 2006. *Ocean Biogeochemical Dynamics*. Princeton University Press, 526 p.
- Seitzinger, S.P., Kroeze, C., Styles, R.V., 2000. Global distribution of N<sub>2</sub>O emissions from aquatic systems: natural emissions and anthropogenic effects. *Chemosphere: Global Change Science*, 2, 267-279.

- Sherrill, C.D., 2001. A Brief Review of Elementary Quantum Chemistry. *Georgia Institute of Technology, School of Chemistry and Biochemistry*.
- Sierra, A., Jiménez-López, D., Ortega, T., Ponce, R., Bellanco, M.J., Sánchez-Leal, R., Gómez-Parra, A., Forja, J., 2017a. Distribution of N<sub>2</sub>O in the eastern shelf of the Gulf of Cadiz (SW Iberian Peninsula). *Science of the Total Environment*, 593, 796-808.
- Sierra, A., Jiménez-López, D., Ortega, T., Ponce, R., Bellanco, M.J., Sánchez-Leal, R., Gómez-Parra, A., Forja, J., 2017b. Spatial and seasonal variability of CH<sub>4</sub> in the eastern Gulf of Cadiz (SW Iberian Peninsula). *Science of the Total Environment*, 590, 695-707.
- Sweerts, J.P.R.A., Baer-Gilissen, M.J., Cornelese, A.A., 1991. Oxygen-consuming processes at the profundal and litoral sediment–water interface of a small meso-eutrophic lake (Lake Vechten, The Netherlands). *Limnology and Oceanography*, 36, 1124-1133.
- Takahashi, T., 1989. The carbon dioxide puzzle. *Oceanus*, 32, 22-29.
- Traverso-Soto, J. M., Lara-Martín, P. A., González-Mazo, E., León, V. M., 2015. Distribution of anionic and nonionic surfactants in a sewage-impacted Mediterranean coastal lagoon: Inputs and seasonal variations. *Science of the Total Environment*, 503, 87-96.
- Velasco, A.M., Pérez-Ruzafa, A., Martínez-Paz, J.M., Marcos, C., 2018. Ecosystem services and main environmental risks in a coastal lagoon (Mar Menor, Murcia, SE Spain). *Journal for Nature Conservation*, 43, 180-189.
- Walker, J.T., Stow, C.A., Geron, C., 2010. Nitrous oxide emissions from the Gulf of Mexico hypoxic zone. *Environmental science & technology*, 44, 1617-1623.
- Wanninkhof, R., Feely, R.A., 1998. fCO<sub>2</sub> dynamics in the Atlantic, South Pacific and South Indian oceans. *Marine Chemistry*, 60, 15-31.
- Weisenburg, D.A., Guinasso Jr, N.L., 1979. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 24, 356-360.
- Weiss, R.F., 1970. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. In *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 17, 721-735.
- Weiss, R.F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2, 203-215.
- Weiss, R. F., Price, B.A., 1980. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, 8, 347-359.
- Wollast, R., 1998. Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal zone and in the open ocean. *The Sea*, 10, 213-252

## **9. ANEXOS**





## ANEXO I

La superficie terrestre emite radiación en el rango del infrarrojo y determinados gases como el CO<sub>2</sub>, el CH<sub>4</sub> y el N<sub>2</sub>O son capaces de absorberla generando en la molécula vibraciones de tensión y flexión de enlace (Baird, 2001) (figura I, II). Con la aproximación de los núcleos y electrones de Born Oppenheimer, las moléculas no lineales tienen 3N-6 modos de vibración, pero las moléculas lineales tienen 3N-5 modos siendo N el número de átomos (Sherril, 2001). En base a dicha expresión el CO<sub>2</sub>, el CH<sub>4</sub> y el N<sub>2</sub>O presentan 4, 9 y 4 modos vibracionales, respectivamente. No obstante, no todos los modos vibracionales son activos en la región infrarroja, sino que al incidir la energía sobre la molécula se debe producir un momento dipolar oscilante. Es decir, aquellas vibraciones de tensión simétricas no absorberán en el IR. Sin embargo, si en el movimiento se produce una tensión antisimétrica se forma un momento dipolar por el cambio de posición del núcleo (Baird, 2001). De igual forma la vibración de flexión puede absorber luz IR debido al desplazamiento del núcleo de la molécula originando un momento dipolar (Nakamoto, 1997). En la tabla A1, A2 y A3 se muestran los diferentes modos vibracionales de los principales gases con efecto invernadero y en la figura III se representan sus espectros de absorción en el IR.

Tabla A1. Descripción de la simetría, tipo de actividad y número de onda de los modos vibracionales del CO<sub>2</sub> (Fuente: adaptado de Nakamoto, 1997)

CO <sub>2</sub> Molécula lineal, D <sub>∞h</sub>			
Vibración	Simetría	Actividad	N (cm <sup>-1</sup> )
v <sub>1</sub> Tensión simétrica C-O	Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	Raman	1340
v <sub>2a</sub> Flexión O-C-O	Π <sub>u</sub>	IR	667
v <sub>2b</sub> Flexión O-C-O			
v <sub>3</sub> Tensión asimétrica C-O	Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	IR	2350

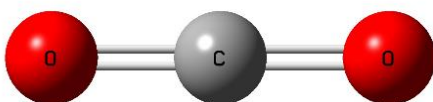


Figura I. Representación de la molécula de CO<sub>2</sub> en GaussView5.

Tabla A2. Descripción de la simetría, tipo de actividad y número de onda de los modos vibracionales del CH<sub>4</sub> (Fuente: adaptado de Nakamoto,1997)

CH <sub>4</sub> Molécula tetraédrica, T <sub>d</sub>			
Vibración	Simetría	Actividad	N (cm <sup>-1</sup> )
v <sub>1</sub> Tensión simétrica C-H	A <sub>1</sub>	Raman	2917
v <sub>2a</sub> Flexión H-C-H	E	Raman	1534
v <sub>2b</sub> Flexión H-C-H			
v <sub>3a</sub> Tensión asimétrica C-H	T <sub>2</sub>	IR y Raman	3000
v <sub>3b</sub> Tensión C-H			
v <sub>3c</sub> Tensión C-H			
v <sub>4a</sub> Flexión H-C-H	T <sub>2</sub>	IR y Raman	1300
v <sub>4b</sub> Flexión H-C-H			
v <sub>4c</sub> Flexión H-C-H			

Tabla 3A. Descripción de la simetría, tipo de actividad y número de onda de los modos vibracionales del N<sub>2</sub>O (Fuente: adaptado de Oktyabrskiy, 2016; Nakamoto, 1997)

N <sub>2</sub> O Molécula lineal no simétrica, C <sub>∞v</sub>			
Vibración	Simetría	Actividad	N (cm <sup>-1</sup> )
v <sub>1</sub> Tensión asimétrica N-N	Σ <sup>+</sup>	IR	2224
v <sub>2a</sub> Flexión N-N-O	Π <sub>u</sub>	IR	589
v <sub>2b</sub> Flexión N-N-O			
v <sub>3</sub> Tensión asimétrica N-O	Σ <sup>+</sup>	IR	1285

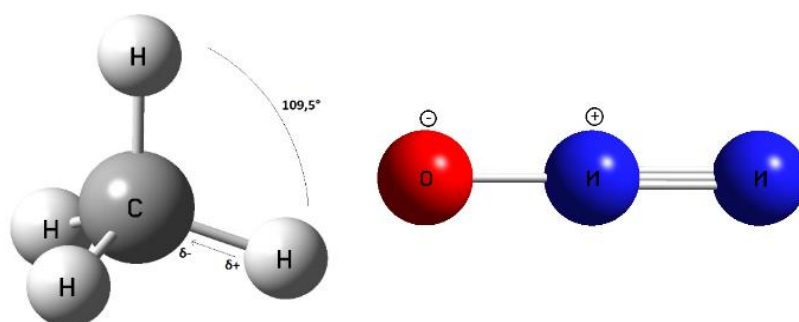


Figura II. Representación de las moléculas de CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O en GaussView5

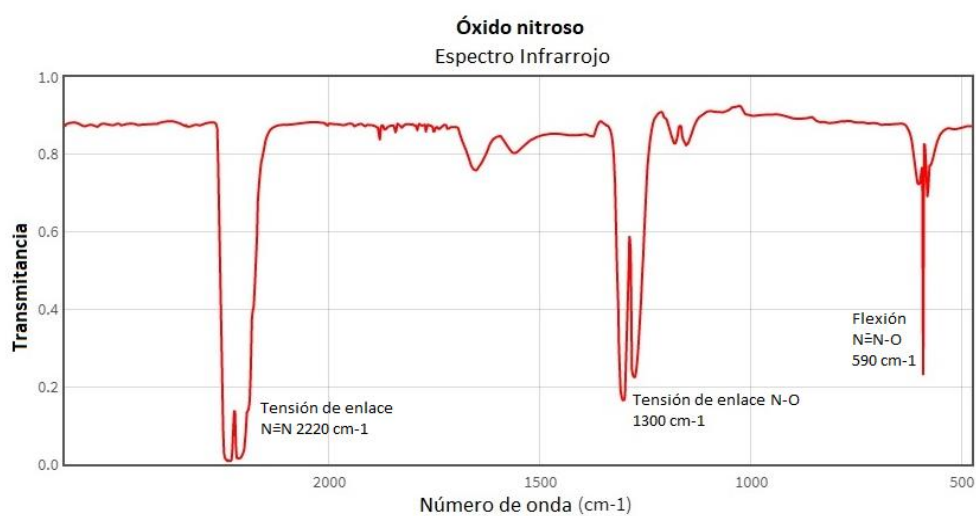
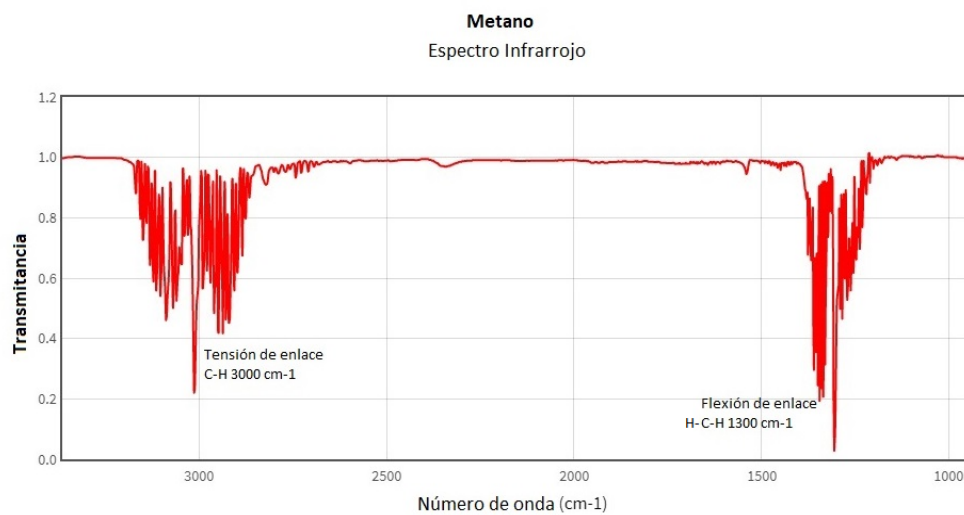
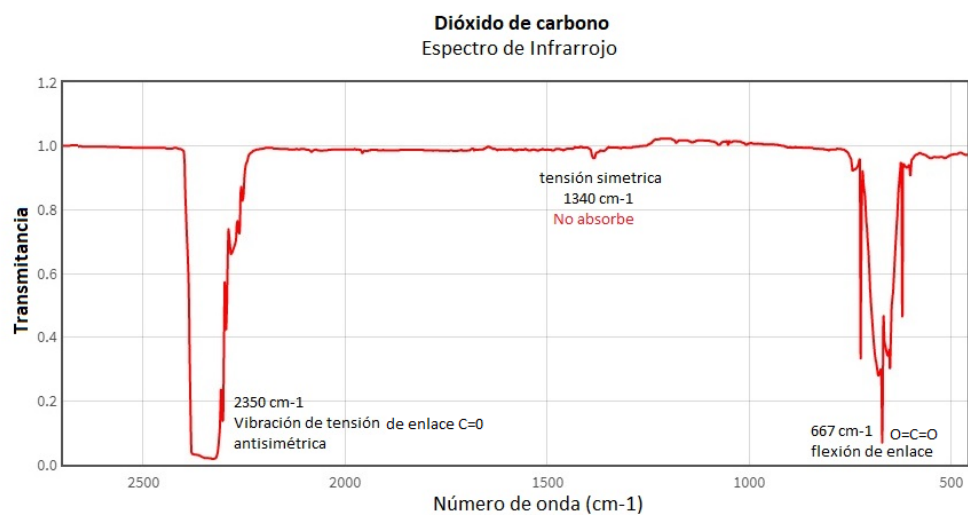


Figura III. Espectro IR del CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O. Fuente: adaptado de (NIST, s.f)



## ANEXO II

Tabla B1. Valores de temperatura (°C) en superficie y fondo, así como el valor medio en invierno y verano en el Mar Menor.

Estación	T Invierno			T Verano		
	Superficie	Fondo	Media	Superficie	Fondo	Media
0	16,42	16,94	16,68	27,06	27,09	27,08
1	15,96	16,13	16,05	27,26	27,26	27,26
2	16,48	16,59	16,53	26,84	26,75	26,80
3	16,34	17,01	16,68	27,11	27,00	27,06
4	16,45	16,36	16,40	27,26	27,26	27,26
5	16,45	16,16	16,31	26,91	26,87	26,89
6	16,96	16,38	16,67	26,85	26,76	26,80
7	15,70	15,90	15,80	27,61	27,25	27,43
8	15,80	15,80	15,80	27,60	27,11	27,36
9	17,96	15,87	16,92	27,14	27,07	27,10
10	15,15	16,07	15,61	26,97	26,94	26,96
11	16,51	16,24	16,37	27,58	27,17	27,38
12	16,04	15,63	15,84	27,58	27,05	27,32
13	15,60	15,70	15,65	26,81	26,81	26,82
14	15,63	16,07	15,85	27,73	27,32	27,52
15	14,45	16,06	15,26	27,82	27,68	27,75
16	16,64	16,23	16,44	26,98	26,35	26,67
17	16,42	15,80	16,11	26,80	26,77	26,79
18	15,99	15,53	15,76	26,95	26,93	26,95
19	15,60	15,70	15,65	27,73	27,22	27,47
20	15,20	15,50	15,35	27,65	27,41	27,53
21	15,47	15,53	15,50	27,54	27,44	27,49
22	13,58	14,65	14,12	26,91	26,80	26,86
23	16,54	15,62	16,08	26,73	26,75	26,75
24	16,80	15,64	16,22	26,98	26,98	26,98
25	15,41	15,87	15,64	26,96	26,94	26,95
26	16,39	15,67	16,03	27,56	27,20	27,37
27	16,20	16,35	16,28	27,71	27,75	27,73
28	14,13	14,92	14,52	26,83	26,73	26,77
29	15,40	15,30	15,35	26,90	26,88	26,89
30	15,30	15,50	15,40	26,99	26,98	26,99
31	15,07	15,40	15,24	26,98	26,95	26,96
32	14,82	15,28	15,05	27,65	27,60	27,63
33	15,20	15,40	15,30	26,83	26,69	26,76
34	15,50	15,40	15,45	26,76	26,73	26,80
35	15,15	15,49	15,32	27,07	27,07	27,07
36	15,36	15,40	15,38	27,18	27,16	27,17
37	14,65	15,39	15,02	26,89	26,55	26,73
38	15,31	15,52	15,41	26,69	26,61	26,65
39	15,41	15,98	15,70	27,33	27,28	27,28
40	15,33	14,73	15,03	27,20	26,86	27,00

Tabla B2. Valores de salinidad en superficie y fondo, así como el valor medio en invierno y verano en el Mar Menor.

Estación	S Invierno			S Verano		
	Superficie	Fondo	Media	Superficie	Fondo	Media
0	40,52	40,74	40,63	45,26	45,28	45,27
1	41,75	41,54	41,64	45,19	45,19	45,18
2	41,84	41,72	41,78	45,15	45,16	45,18
3	42,24	41,54	41,89	45,14	45,21	45,21
4	41,10	40,88	40,99	45,19	45,19	45,18
5	40,80	41,96	41,38	45,03	45,55	45,30
6	41,31	41,59	41,45	45,26	45,26	45,25
7	40,86	42,32	41,59	45,44	45,99	45,70
8	40,42	42,23	41,33	45,53	46,03	45,81
9	39,89	42,23	41,06	45,59	46,10	45,83
10	42,80	42,17	42,48	45,42	45,40	45,42
11	42,11	42,29	42,20	45,66	46,16	45,91
12	41,34	42,28	41,81	45,67	46,27	45,98
13	41,75	42,23	41,99	45,65	45,65	45,64
14	42,10	42,10	42,10	45,92	46,09	46,02
15	41,31	42,09	41,70	45,64	45,59	45,62
16	42,30	42,25	42,28	45,61	45,67	45,64
17	41,80	42,48	42,14	45,93	45,99	45,97
18	42,09	42,51	42,30	46,06	46,07	46,07
19	42,20	42,55	42,38	46,10	46,12	46,12
20	42,53	42,23	42,38	45,86	45,86	45,87
21	42,35	42,28	42,32	45,57	45,55	45,56
22	43,54	42,56	43,05	45,71	45,81	45,77
23	41,90	42,43	42,16	45,74	45,77	45,74
24	41,77	42,43	42,10	45,97	45,98	45,99
25	38,11	39,69	38,90	45,73	45,68	45,71
26	42,14	42,27	42,20	45,92	45,87	45,91
27	42,46	42,39	42,42	45,77	45,75	45,77
28	43,34	42,52	42,93	46,19	46,37	46,28
29	42,23	42,43	42,33	46,22	46,22	46,23
30	42,23	42,62	42,42	46,22	46,19	46,22
31	42,83	42,45	42,64	45,85	45,78	45,81
32	42,86	42,42	42,64	46,01	46,10	46,06
33	43,00	42,39	42,69	46,30	46,28	46,29
34	43,19	42,67	42,93	43,70	46,28	46,29
35	42,91	42,55	42,73	46,19	46,20	46,21
36	42,48	42,51	42,49	45,82	45,79	45,81
37	42,75	42,53	42,64	46,29	46,37	46,33
38	42,81	42,56	42,69	46,44	46,38	46,41
39	38,07	40,38	39,23	37,39	44,75	41,07
40	37,64	37,86	37,75	37,30	37,31	37,31

Tabla B3. Valores de pH en superficie y fondo, así como el valor medio en invierno y verano en el Mar Menor.

Estación	pH Invierno			pH Verano		
	Superficie	Fondo	Media	Superficie	Fondo	Media
0	7,84	7,88	7,86	8,00	8,01	8,00
1	7,93	7,92	7,93	7,99	7,99	7,99
2	7,93	7,92	7,93	8,00	7,98	7,96
3	7,87	7,85	7,86	7,93	7,94	7,92
4	7,92	7,93	7,92	7,95	7,86	7,88
5	7,97	7,97	7,97	7,87	7,82	7,85
6	7,89	7,93	7,91	7,85	7,88	7,85
7	7,96	7,95	7,95	7,83	7,87	7,83
8	7,94	7,95	7,95	7,84	7,78	7,81
9	7,93	7,96	7,95	7,83	7,79	7,86
10	7,93	7,93	7,93	7,86	7,94	7,86
11	7,95	7,92	7,93	7,80	7,83	7,80
12	7,88	7,87	7,88	7,80	7,76	7,81
13	7,88	7,88	7,88	7,85	7,84	7,80
14	7,91	7,91	7,91	7,72	7,81	7,85
15	7,91	7,90	7,91	7,91	7,95	7,89
16	7,90	7,89	7,89	7,81	7,89	7,84
17	7,90	7,90	7,90	7,83	7,82	7,85
18	7,91	7,93	7,92	7,87	7,87	7,86
19	7,91	7,90	7,90	7,85	7,86	7,86
20	7,85	7,80	7,83	7,86	7,88	7,91
21	7,90	7,90	7,90	7,94	7,98	7,90
22	7,91	7,87	7,89	7,82	7,86	7,85
23	7,91	7,93	7,92	7,86	7,86	7,87
24	7,87	7,95	7,91	7,88	7,87	7,87
25	8,01	7,88	7,95	7,87	7,87	7,87
26	7,91	7,90	7,90	7,87	7,87	7,94
27	7,87	7,88	7,87	8,00	8,02	7,95
28	7,91	7,90	7,90	7,87	7,91	7,88
29	7,89	7,88	7,89	7,86	7,87	7,87
30	7,77	7,78	7,77	7,88	7,88	7,88
31	7,79	7,81	7,80	7,87	7,89	7,88
32	7,80	7,84	7,82	7,85	7,89	7,88
33	7,89	7,88	7,88	7,88	7,88	7,90
34	7,81	7,83	7,82	7,91	7,91	7,97
35	7,72	7,71	7,72	8,02	8,03	8,00
36	7,74	7,76	7,75	7,97	7,98	7,94
37	7,88	7,86	7,87	7,89	7,93	7,92
38	7,88	7,87	7,87	7,91	7,96	7,90
39	8,05	7,92	7,99	7,92	7,82	7,90
40	8,07	8,10	8,09	7,94	7,91	7,93

Tabla B4. Concentración de alcalinidad total ( $\mu\text{M}$ ) en superficie y fondo, así como el valor medio en invierno y verano en el Mar Menor.

Estación	AT Invierno			AT Verano		
	Superficie	Fondo	Media	Superficie	Fondo	Media
0	2373,6	2344,4	2359,0	1955,7	1956,4	1956,0
1	2284,4	2283,0	2283,7	1947,3	1931,9	1939,6
2	2320,7	2326,8	2323,8	1953,9	1942,2	1948,1
3	2323,8	2302,1	2313,0	1944,1	1944,7	1944,4
4	2398,2	2382,6	2390,4	1985,6	1992,4	1989,0
5	2278,3	2244,6	2261,4	1934,0	1870,7	1902,3
6	2331,5	2291,2	2311,3	1892,6	1899,7	1896,1
7	2280,1	2250,4	2265,3	1899,9	1854,7	1877,3
8	2321,6	2435,8	2378,7	1873,8	1845,8	1859,8
9	2348,8	2315,4	2332,1	1891,2	1847,5	1869,4
10	2221,4	2206,4	2213,9	1914,6	1929,4	1922,0
11	2280,0	2252,7	2266,3	1866,7	1845,9	1856,3
12	2325,8	2294,9	2310,3	1884,1	1844,3	1864,2
13	2178,4	2166,5	2172,5	1842,5	1841,7	1842,1
14	2206,5	2201,6	2204,1	1874,8	1851,6	1863,2
15	2293,1	2311,9	2302,5	1915,7	1915,2	1915,4
16	2242,7	2238,1	2240,4	1825,6	1838,5	1832,1
17	2189,5	2184,6	2187,1	1817,8	1815,3	1816,6
18	2294,9	2297,0	2295,9	1828,5	1823,2	1825,9
19	2172,8	2172,9	2172,9	1868,3	1865,4	1866,9
20	2271,4	2257,8	2264,6	1889,1	1892,2	1890,6
21	2177,2	2195,0	2186,1	1925,5	1972,2	1948,9
22	2196,2	2193,6	2194,9	1834,1	1838,3	1836,2
23	2284,1	2287,3	2285,7	1803,6	1804,9	1804,2
24	2197,6	2158,3	2177,9	1860,1	1867,3	1863,7
25	2172,3	2171,2	2171,7	1828,6	1821,2	1824,9
26	2189,2	2176,5	2182,8	1886,9	1902,1	1894,5
27	2186,3	2164,9	2175,6	1948,3	1943,9	1946,1
28	2195,0	2204,6	2199,8	1799,8	1813,7	1806,7
29	2203,6	2213,0	2208,3	1826,0	1829,4	1827,7
30	2315,3	2258,6	2287,0	1852,3	1855,1	1853,7
31	2261,7	2240,5	2251,1	1888,9	1912,1	1900,5
32	2271,1	2234,9	2253,0	1937,5	1960,5	1949,0
33	2207,2	2204,4	2205,8	1832,7	1816,8	1824,8
34	2279,3	2313,6	2296,4	1825,6	1825,6	1825,6
35	2325,8	2263,2	2294,5	1852,2	1851,0	1851,6
36	2278,8	2257,6	2268,2	1841,0	1839,6	1840,3
37	2220,5	2214,3	2217,4	1825,2	1811,0	1818,1
38	2201,1	2205,2	2203,2	1819,5	1816,8	1818,1
39	2572,7	2374,4	2473,6	2343,7	1936,6	2140,1
40	2584,8	2592,7	2588,8	2340,4	2337,7	2339,0



Tabla B5. Concentración de carbono inorgánico disuelto ( $\mu\text{M}$ ), así como el valor medio en invierno y verano en el Mar Menor.

Estación	CID Invierno			CID Verano		
	Superficie	Fondo	Media	Superficie	Fondo	Media
0	2203,7	2151,0	2177,3	1619,9	1611,5	1615,7
1	2073,1	2076,8	2075,0	1617,8	1598,0	1607,9
2	2101,9	2113,1	2107,5	1620,7	1618,0	1619,4
3	2135,7	2123,3	2129,5	1649,3	1643,8	1646,6
4	2187,9	2168,3	2178,1	1670,4	1731,7	1701,1
5	2052,7	2015,9	2034,3	1673,5	1638,8	1656,2
6	2134,9	2076,2	2105,5	1648,5	1640,4	1644,4
7	2063,5	2027,6	2045,6	1657,3	1595,0	1626,1
8	2112,4	2202,7	2157,6	1628,8	1630,1	1629,5
9	2129,1	2083,9	2106,5	1650,2	1629,6	1639,9
10	2014,0	1998,1	2006,1	1658,7	1629,9	1644,3
11	2051,4	2045,4	2048,4	1638,4	1607,7	1623,0
12	2136,2	2111,9	2124,1	1654,6	1636,1	1645,3
13	1997,5	1986,2	1991,9	1601,0	1602,8	1601,9
14	2007,8	2002,0	2004,9	1683,9	1621,6	1652,8
15	2104,5	2110,9	2107,7	1624,1	1602,2	1613,2
16	2039,5	2045,4	2042,5	1600,5	1577,5	1589,0
17	1994,5	1992,8	1993,6	1584,7	1585,5	1585,1
18	2091,1	2084,3	2087,7	1569,0	1568,7	1568,8
19	1979,0	1981,2	1980,1	1610,8	1606,8	1608,8
20	2046,7	2106,2	2076,4	1630,4	1624,5	1627,5
21	1984,7	2005,6	1995,1	1617,4	1638,0	1627,7
22	2006,4	2017,7	2012,0	1603,0	1587,8	1595,4
23	2075,9	2075,9	2075,9	1559,8	1555,8	1557,8
24	2012,7	1944,2	1978,5	1596,4	1605,3	1600,8
25	1953,1	2001,1	1977,1	1575,1	1567,8	1571,5
26	1990,1	1983,2	1986,6	1621,4	1637,9	1629,7
27	2003,3	1978,7	1991,0	1598,7	1582,6	1590,7
28	2004,0	2016,7	2010,3	1543,3	1535,7	1539,5
29	2015,3	2029,8	2022,6	1571,9	1572,7	1572,3
30	2175,6	2115,9	2145,8	1587,4	1591,6	1589,5
31	2116,9	2089,0	2103,0	1625,6	1639,1	1632,3
32	2118,9	2069,9	2094,4	1675,1	1674,8	1675,0
33	2019,7	2020,8	2020,2	1567,5	1555,2	1561,4
34	2121,0	2145,2	2133,1	1547,0	1548,9	1547,9
35	2204,3	2145,8	2175,0	1504,3	1500,0	1502,1
36	2151,1	2148,1	2149,6	1527,1	1523,1	1525,1
37	2041,8	2039,2	2040,5	1555,7	1522,9	1539,3
38	2018,3	2024,7	2021,5	1543,4	1510,4	1526,9
39	2306,1	2170,4	2238,2	2072,6	1701,4	1887,0
40	2309,3	2307,2	2308,3	2061,4	2076,1	2068,7

Tabla B6. Concentración de oxígeno disuelto ( $\mu\text{M}$ ) en superficie y fondo, así como su valor medio en invierno y verano en el Mar Menor.

Estación	OD Invierno			OD Verano		
	Superficie	Fondo	Media	Superficie	Fondo	Media
0	171,4	163,9	167,7	115,1	118,3	116,7
1	184,4	74,8	129,6	227,9	229,2	228,5
2	197,2	196,3	196,7	198,0	204,6	201,3
3	183,8	185,2	184,5	124,5	150,0	137,2
4	129,4	184,7	157,1	187,2	189,0	188,1
5	202,1	88,1	145,1	187,3	203,7	195,5
6	233,6	134,7	184,1	186,0	192,6	189,3
7	198,1	196,8	197,5	186,9	213,5	200,2
8	186,3	155,3	170,8	185,6	82,7	134,2
9	200,1	203,0	201,5	91,4	71,4	81,4
10	195,4	197,7	196,5	86,2	194,4	140,3
11	207,1	197,6	202,3	184,7	175,7	180,2
12	195,0	193,2	194,1	181,4	145,3	163,3
13	137,3	134,6	136,0	181,8	180,2	181,0
14	-	-	-	182,3	163,9	173,1
15	201,2	193,1	197,1	211,2	229,0	220,1
16	199,8	132,2	166,0	178,2	209,0	193,6
17	193,8	189,3	191,5	173,9	174,4	174,1
18	187,5	192,3	189,9	189,5	187,0	188,3
19	147,8	181,9	164,8	184,1	181,4	182,7
20	194,1	195,0	194,6	187,0	193,2	190,1
21	191,5	189,8	190,7	198,4	218,5	208,4
22	177,2	171,1	174,2	179,5	196,0	187,7
23	191,5	194,0	192,8	177,3	184,2	180,8
24	196,8	193,6	195,2	122,8	168,6	145,7
25	191,7	190,8	191,2	184,6	190,3	187,5
26	191,2	189,1	190,2	186,1	175,5	180,8
27	181,9	198,5	190,2	233,0	249,1	241,1
28	184,0	184,0	184,0	182,4	199,7	191,1
29	189,0	186,3	187,6	176,8	173,0	174,9
30	185,9	185,9	185,9	158,7	118,0	138,4
31	190,1	190,6	190,4	184,9	187,5	186,2
32	188,8	190,4	189,6	181,9	211,3	196,6
33	104,3	181,2	142,7	170,1	170,5	170,3
34	186,9	188,3	187,6	178,7	177,0	177,9
35	185,8	189,2	187,5	221,1	218,5	219,8
36	194,5	197,1	195,8	216,6	194,5	205,6
37	188,0	186,2	187,1	178,3	211,3	194,8
38	187,2	147,4	167,3	186,6	209,7	198,2
39	222,9	185,6	204,2	184,6	183,8	184,2
40	231,1	236,7	233,9	195,0	187,4	191,2

Tabla B7. Concentración de utilización aparente de oxígeno ( $\mu\text{M}$ ) en superficie y fondo, así como su valor medio en invierno y verano en el Mar Menor.

Estación	AOU Invierno			AOU Verano		
	Superficie	Fondo	Media	Superficie	Fondo	Media
0	10,6	18,2	14,4	45,5	42,2	43,9
1	-4,6	105,1	50,3	-67,3	-68,7	-68,0
2	-18,1	-17,1	-17,6	-37,1	-43,5	-40,3
3	-5,2	-6,4	-5,8	36,2	10,8	23,5
4	52,3	-3,2	24,6	-26,6	-28,5	-27,5
5	-21,9	92,0	35,1	-26,1	-43,6	-34,9
6	-54,0	45,0	-4,5	-25,2	-31,7	-28,5
7	-24,5	-23,5	-24,0	-27,1	-54,7	-40,9
8	-13,3	17,7	2,2	-26,2	76,2	25,0
9	-21,9	-24,5	-23,2	68,5	87,4	78,0
10	-12,0	-14,2	-13,1	74,1	-34,0	20,0
11	-29,0	-19,4	-24,2	-25,4	-17,1	-21,3
12	-16,1	-14,3	-15,2	-22,2	13,2	-4,5
13	36,9	39,5	38,2	-21,7	-20,3	-21,0
14	-	-	-	-23,7	-5,3	-14,5
15	-22,0	-14,0	-18,0	-52,2	-69,7	-60,9
16	-22,2	45,7	11,7	-18,2	-48,6	-33,4
17	-15,7	-11,2	-13,5	-14,5	-15,1	-14,8
18	-9,4	-14,2	-11,8	-30,6	-28,0	-29,3
19	26,7	-7,4	9,6	-25,9	-22,8	-24,3
20	-15,4	-16,1	-15,7	-28,2	-34,2	-31,2
21	-12,7	-11,3	-12,0	-38,9	-58,8	-48,8
22	1,5	7,9	4,7	-19,7	-36,3	-28,0
23	-14,0	-15,8	-14,9	-17,4	-24,5	-20,9
24	-19,9	-15,6	-17,7	36,3	-9,5	13,4
25	-4,1	-2,9	-3,5	-24,9	-30,5	-27,7
26	-12,8	-10,3	-11,5	-27,4	-16,3	-21,9
27	-7,4	-19,7	-13,5	-74,1	-90,2	-82,1
28	-5,3	-5,3	-5,3	-23,6	-41,2	-32,4
29	-17,1	-14,2	-15,7	-18,1	-14,3	-16,2
30	-13,4	-13,4	-13,4	-0,2	40,7	20,2
31	-11,6	-12,0	-11,8	-25,4	-27,9	-26,7
32	-10,4	-12,0	-11,2	-23,5	-53,0	-38,2
33	68,1	-9,1	29,5	-11,5	-11,8	-11,6
34	-15,3	-16,5	-15,9	-20,1	-18,2	-19,2
35	-8,1	-11,5	-9,8	-62,5	-59,9	-61,2
36	-15,8	-18,3	-17,1	-57,3	-35,1	-46,2
37	-10,1	-8,1	-9,1	-19,7	-52,6	-36,2
38	-9,4	30,1	10,3	-28,1	-51,1	-39,6
39	-34,2	2,1	-16,1	-5,9	-22,3	-14,1
40	-40,2	-45,3	-42,7	-15,9	-8,1	-12,0

Tabla B8. Concentración de clorofila ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) en superficie y fondo, así como su valor medio en invierno y verano en el Mar Menor.

Estación	Cla Invierno			Cla Verano		
	Superficie	Fondo	Media	Superficie	Fondo	Media
0	1,40	1,52	1,46	1,17	3,38	2,27
1	3,06	2,62	2,84	1,14	1,28	1,21
2	2,97	4,09	3,53	0,96	1,84	1,40
3	2,39	1,77	2,08	0,82	0,95	0,88
4	3,38	3,01	3,20	0,84	0,91	0,87
5	3,38	5,07	4,23	0,61	0,35	0,48
6	3,06	3,81	3,44	0,46	0,74	0,60
7	3,47	3,39	3,43	0,58	1,02	0,80
8	3,88	4,16	4,02	0,51	0,70	0,60
9	4,42	4,68	4,55	0,99	1,02	1,00
10	3,31	3,14	3,23	0,97	0,94	0,96
11	3,51	4,04	3,78	0,83	1,19	1,01
12	3,73	4,49	4,11	0,70	1,33	1,01
13	2,84	3,94	3,39	1,49	1,80	1,65
14	3,85	4,17	4,01	1,42	1,24	1,33
15	2,78	3,03	2,90	1,01	1,25	1,13
16	2,99	1,66	2,33	0,98	1,31	1,14
17	3,93	3,76	3,84	1,23	1,39	1,31
18	2,37	3,44	2,90	2,11	1,96	2,04
19	3,41	3,00	3,21	2,61	2,95	2,78
20	3,23	3,28	3,25	2,18	2,07	2,13
21	1,71	1,60	1,66	1,22	1,13	1,18
22	3,54	3,83	3,69	1,93	1,96	1,95
23	2,29	4,01	3,15	2,02	1,81	1,92
24	3,28	3,76	3,52	3,59	3,59	3,59
25	2,27	2,23	2,25	3,29	2,93	3,11
26	2,07	2,92	2,49	1,95	2,12	2,03
27	1,90	1,78	1,84	1,10	1,21	1,16
28	3,99	4,00	3,99	1,12	1,56	1,34
29	3,93	4,57	4,25	2,53	2,52	2,52
30	4,47	4,36	4,42	3,57	3,03	3,30
31	3,72	3,51	3,62	3,08	3,17	3,12
32	1,21	1,28	1,24	1,97	1,25	1,61
33	4,10	4,67	4,38	1,10	1,62	1,36
34	3,33	2,87	3,10	2,27	1,82	2,04
35	2,84	2,47	2,65	1,07	1,10	1,08
36	4,84	6,71	5,78	3,18	2,42	2,80
37	3,20	3,35	3,27	1,57	3,05	2,31
38	3,07	4,17	3,62	1,36	1,51	1,44
39	2,03	2,87	2,45	0,59	1,09	0,84
40	2,36	2,85	2,60	0,40	0,49	0,44

Tabla B9. Grado de saturación de calcita en superficie y fondo, así como su valor medio en invierno y verano en el Mar Menor

Estación	$\Omega_c$ Invierno			$\Omega_c$ Verano		
	Superficie	Fondo	Media	Superficie	Fondo	Media
0	2,91	3,20	3,05	4,56	4,67	4,62
1	3,35	3,29	3,32	4,48	4,51	4,50
2	3,47	3,42	3,44	4,53	4,40	4,47
3	3,06	2,95	3,01	4,05	4,13	4,09
4	3,44	3,49	3,47	4,35	3,69	4,02
5	3,57	3,54	3,55	3,63	3,21	3,42
6	3,21	3,41	3,31	3,39	3,57	3,48
7	3,44	3,45	3,44	3,38	3,50	3,44
8	3,39	3,73	3,56	3,37	2,98	3,18
9	3,59	3,62	3,60	3,34	3,01	3,18
10	3,21	3,23	3,22	3,54	4,08	3,81
11	3,56	3,25	3,41	3,17	3,24	3,21
12	3,11	2,97	3,04	3,20	2,89	3,05
13	2,88	2,85	2,86	3,30	3,26	3,28
14	3,11	3,12	3,12	2,74	3,15	2,95
15	3,06	3,22	3,14	3,97	4,22	4,10
16	3,20	3,06	3,13	3,09	3,51	3,30
17	3,07	3,00	3,03	3,16	3,12	3,14
18	3,25	3,34	3,30	3,48	3,41	3,44
19	3,02	2,99	3,00	3,50	3,50	3,50
20	2,73	2,56	2,65	3,54	3,64	3,59
21	3,00	2,98	2,99	4,18	4,55	4,36
22	2,94	2,80	2,87	3,16	3,39	3,28
23	3,31	3,33	3,32	3,28	3,34	3,31
24	2,95	3,27	3,11	3,56	3,54	3,55
25	3,49	2,79	3,14	3,42	3,41	3,41
26	3,11	3,02	3,06	3,61	3,61	3,61
27	2,89	2,92	2,91	4,69	4,83	4,76
28	2,96	2,96	2,96	3,40	3,65	3,53
29	2,97	2,91	2,94	3,40	3,43	3,42
30	2,45	2,44	2,44	3,55	3,54	3,55
31	2,47	2,53	2,50	3,59	3,73	3,66
32	2,54	2,70	2,62	3,62	3,92	3,77
33	2,94	2,91	2,93	3,53	3,47	3,50
34	2,63	2,79	2,71	3,68	3,66	3,67
35	2,23	2,15	2,19	4,52	4,56	4,54
36	2,28	2,35	2,32	4,13	4,16	4,15
37	2,85	2,81	2,83	3,58	3,77	3,67
38	2,89	2,87	2,88	3,64	3,99	3,81
39	4,48	3,36	3,92	4,55	3,34	3,95
40	4,64	4,78	4,71	4,67	4,40	4,53

Tabla B10. Concentración de pCO<sub>2</sub> (µatm) en superficie y fondo, así como su valor medio en invierno y verano en el Mar Menor.

Estación	pCO <sub>2</sub> Invierno			pCO <sub>2</sub> Verano		
	Superficie	Fondo	Media	Superficie	Fondo	Media
0	693,8	614,2	654,0	348,4	334,4	341,4
1	521,9	537,0	529,4	357,7	344,6	351,2
2	527,4	544,9	536,1	348,5	358,2	353,3
3	628,3	657,7	643,0	421,5	407,5	414,5
4	572,7	549,4	561,1	399,2	529,8	464,5
5	478,1	466,7	472,4	492,1	547,1	519,6
6	603,6	521,1	562,3	517,4	478,9	498,2
7	488,4	484,2	486,3	542,7	474,3	508,5
8	521,3	525,5	523,4	524,7	598,6	561,6
9	540,7	484,6	512,6	535,8	592,1	564,0
10	505,6	507,0	506,3	501,4	405,0	453,2
11	489,2	534,2	511,7	572,5	529,5	551,0
12	603,1	617,1	610,1	578,5	626,6	602,5
13	563,4	569,9	566,7	504,1	511,3	507,7
14	525,0	529,4	527,2	726,3	559,6	642,9
15	555,3	571,6	563,5	432,2	385,4	408,8
16	552,1	572,3	562,2	546,3	444,0	495,2
17	541,1	545,7	543,4	519,4	528,2	523,8
18	553,8	525,1	539,5	457,5	467,4	462,4
19	526,0	540,0	533,0	496,7	483,5	490,1
20	637,8	718,6	678,2	499,3	473,5	486,4
21	531,4	548,8	540,1	396,8	365,3	381,1
22	524,4	577,6	551,0	533,0	479,7	506,3
23	545,3	525,2	535,3	477,7	465,7	471,7
24	585,7	476,5	531,1	461,9	469,6	465,8
25	405,5	573,1	489,3	468,7	464,6	466,6
26	532,4	531,8	532,1	479,9	483,4	481,7
27	583,7	565,6	574,6	336,3	316,9	326,6
28	529,1	548,0	538,5	450,5	408,1	429,3
29	553,6	573,9	563,8	471,6	465,9	468,8
30	798,3	769,3	783,8	458,6	462,8	460,7
31	753,3	702,9	728,1	474,5	461,0	467,7
32	720,4	657,7	689,0	516,3	468,5	492,4
33	564,0	570,5	567,3	446,7	445,2	445,9
34	718,8	681,1	699,9	412,9	415,1	414,0
35	914,3	905,3	909,8	300,7	295,7	298,2
36	850,5	821,0	835,8	349,3	343,6	346,5
37	582,8	606,3	594,5	433,9	383,0	408,4
38	576,2	584,1	580,1	414,8	351,3	383,0
39	435,0	561,1	498,1	558,8	569,0	563,9
40	414,8	390,8	402,8	532,5	572,6	552,6

Tabla B11. Concentración de CH<sub>4</sub> (nM) en superficie y fondo, así como su valor medio en invierno y verano en el Mar Menor.

Estación	CH <sub>4</sub> Invierno			CH <sub>4</sub> Verano		
	Superficie	Fondo	Media	Superficie	Fondo	Media
0	13,0	10,0	11,5	12,8	17,0	14,9
1	7,8	6,9	7,4	10,5	10,5	10,5
2	9,1	8,9	9,0	9,3	8,8	9,0
3	14,5	11,9	13,2	8,6	8,8	8,7
4	25,6	19,0	22,3	11,1	12,6	11,9
5	7,5	9,5	8,5	10,1	8,5	9,3
6	7,3	7,6	7,5	7,5	8,3	7,9
7	6,7	7,7	7,2	11,5	15,0	13,3
8	7,5	7,8	7,6	8,6	12,2	10,4
9	6,7	8,9	7,8	9,3	13,6	11,5
10	7,7	8,6	8,2	10,8	13,9	12,3
11	8,7	9,1	8,9	10,1	13,7	11,9
12	7,1	7,4	7,2	9,2	16,1	12,6
13	7,0	7,6	7,3	10,0	8,2	9,1
14	6,9	8,3	7,6	10,0	16,1	13,1
15	8,5	7,8	8,2	10,8	9,7	10,2
16	7,3	8,3	7,8	12,4	11,9	12,2
17	6,9	7,1	7,0	9,5	10,1	9,8
18	6,1	8,3	7,2	9,8	10,3	10,1
19	6,6	8,2	7,4	10,2	10,5	10,4
20	7,7	5,4	6,6	10,9	11,9	11,4
21	5,7	6,6	6,1	9,8	10,1	9,9
22	6,9	8,1	7,5	12,8	13,0	12,9
23	7,1	7,6	7,3	10,8	11,0	10,9
24	7,8	7,1	7,5	12,2	13,0	12,6
25	8,2	10,9	9,5	10,0	12,4	11,2
26	9,7	6,9	8,3	11,7	12,2	11,9
27	10,9	9,7	10,3	46,9	48,4	47,6
28	6,9	7,0	6,9	15,1	13,5	14,3
29	6,5	7,0	6,8	11,5	11,9	11,7
30	6,6	8,7	7,7	13,0	11,1	12,0
31	7,7	7,3	7,5	11,9	13,0	12,4
32	8,9	8,5	8,7	16,8	32,3	24,5
33	7,5	7,0	7,2	14,3	16,6	15,4
34	6,2	9,1	7,7	12,6	13,8	13,2
35	6,3	8,9	7,6	15,0	10,3	12,6
36	6,3	10,3	8,3	13,1	12,5	12,8
37	5,8	7,8	6,8	14,5	14,2	14,4
38	6,0	8,1	7,1	11,9	14,6	13,2
39	7,2	11,2	9,2	8,6	16,0	12,3
40	6,4	8,4	7,4	7,8	8,0	7,9

Tabla B12. Concentración de N<sub>2</sub>O (nM) en superficie y fondo, así como su valor medio en invierno y verano en el Mar Menor.

Estación	N <sub>2</sub> O Invierno			N <sub>2</sub> O Verano		
	Superficie	Fondo	Media	Superficie	Fondo	Media
0	7,7	7,5	7,6	4,2	4,0	4,1
1	7,1	8,0	7,6	3,9	4,5	4,2
2	7,6	8,2	7,9	4,3	4,6	4,4
3	7,6	7,9	7,8	4,9	5,1	5,0
4	7,4	7,8	7,6	4,2	4,5	4,3
5	8,0	8,2	8,1	4,4	4,2	4,3
6	7,7	8,3	8,0	4,5	6,5	5,5
7	7,7	8,2	8,0	4,5	4,2	4,3
8	7,9	8,1	8,0	5,1	4,7	4,9
9	7,8	8,0	7,9	5,4	4,5	5,0
10	8,1	8,2	8,2	4,6	3,9	4,3
11	7,6	7,6	7,6	4,8	4,4	4,6
12	8,0	7,8	7,9	4,1	8,7	6,4
13	7,6	7,9	7,8	5,4	5,7	5,6
14	7,6	8,3	8,0	4,8	4,3	4,5
15	8,2	8,4	8,3	5,4	5,5	5,4
16	7,8	8,6	8,2	5,2	5,1	5,2
17	7,8	7,9	7,8	5,0	5,0	5,0
18	7,8	7,9	7,9	4,9	5,0	5,0
19	7,9	8,2	8,0	4,8	4,9	4,8
20	7,8	8,3	8,0	5,1	4,7	4,9
21	7,8	8,1	8,0	3,9	5,0	4,5
22	8,1	8,4	8,2	4,8	5,6	5,2
23	7,9	8,5	8,2	5,2	5,1	5,2
24	7,7	8,2	7,9	4,9	5,2	5,1
25	7,9	8,5	8,2	5,3	5,4	5,4
26	8,1	8,7	8,4	5,1	5,1	5,1
27	8,0	8,0	8,0	4,7	4,8	4,8
28	7,9	8,0	8,0	5,8	4,8	5,3
29	8,0	7,8	7,9	4,8	4,4	4,6
30	7,7	8,2	8,0	5,2	5,4	5,3
31	7,9	7,8	7,9	5,1	5,0	5,0
32	7,8	7,7	7,8	5,1	4,6	4,9
33	7,5	7,8	7,6	4,9	5,1	5,0
34	7,3	7,8	7,6	5,6	5,0	5,3
35	7,2	8,2	7,7	4,9	4,9	4,9
36	6,4	8,2	7,3	5,1	4,8	5,0
37	7,1	8,4	7,7	4,9	4,3	4,6
38	6,8	7,8	7,3	4,9	4,7	4,8
39	7,3	7,7	7,5	5,8	6,2	6,0
40	9,3	10,5	9,9	5,7	5,8	5,7



Tabla B13. Flujos de CO<sub>2</sub> (mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>), CH<sub>4</sub> (μmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) y N<sub>2</sub>O (μmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) en invierno y verano en el Mar Menor.

Estación	FCO <sub>2</sub>		FCH <sub>4</sub>		FN <sub>2</sub> O	
	Invierno	Verano	Invierno	Verano	Invierno	Verano
0	8,2	-1,9	9,1	11,8	-0,5	-1,7
1	3,1	-1,6	4,6	9,3	-1,1	-1,9
2	3,3	-1,3	5,8	8,0	-0,5	-1,6
3	6,2	0,1	10,4	7,3	-0,5	-0,9
4	4,6	3,5	19,8	10,0	-0,7	-1,6
5	1,9	3,9	6,6	8,8	-0,2	-1,5
6	5,5	2,0	7,9	6,0	-0,3	-1,4
7	2,2	2,0	5,8	10,5	-0,6	-1,2
8	3,1	5,4	4,4	7,4	-0,5	-0,6
9	3,7	5,0	4,9	8,1	-0,1	-0,4
10	2,6	0,1	4,5	9,6	-0,3	-1,2
11	2,2	3,5	5,7	9,0	-0,5	-1,0
12	5,5	6,2	5,3	8,0	-0,3	-1,6
13	4,3	2,9	5,6	8,7	-0,7	-0,4
14	3,2	4,3	4,2	8,9	-0,6	-0,9
15	4,1	-0,4	4,2	9,8	-0,4	-0,2
16	4,0	1,2	5,1	11,3	-0,3	-0,6
17	3,7	3,3	4,7	8,2	-0,4	-0,9
18	4,1	1,7	5,0	8,6	-0,4	-0,9
19	3,2	2,3	4,0	9,2	-0,4	-0,9
20	6,5	1,9	4,9	9,9	-0,6	-0,6
21	3,4	-1,1	4,9	8,6	-0,5	-1,9
22	3,2	2,1	2,4	11,7	-0,7	-1,0
23	3,8	1,6	3,7	9,5	-0,3	-0,6
24	5,0	1,8	5,0	11,1	-6,9	-0,9
25	-0,3	1,7	4,3	8,8	-0,6	-0,4
26	3,4	2,3	4,1	10,7	-0,1	-0,6
27	4,9	-2,4	7,3	48,8	-0,2	-1,0
28	3,3	0,1	3,6	14,1	-0,7	0,0
29	4,0	1,7	3,5	10,3	-0,4	-1,0
30	11,2	1,6	3,6	11,9	-0,6	-0,6
31	9,7	1,6	4,4	10,7	-0,5	-0,7
32	9,2	1,8	5,4	16,2	-0,6	-0,6
33	4,3	1,1	4,3	13,2	-0,9	-0,9
34	8,8	0,3	3,2	11,5	-0,9	-0,2
35	14,6	-3,0	2,9	14,1	-1,0	-0,8
36	12,7	-1,7	3,3	12,2	-1,7	-0,7
37	4,9	-0,5	2,8	13,5	-1,3	-0,9
38	4,7	-1,4	3,1	10,6	-1,4	-0,9
39	0,6	4,2	4,0	7,2	-1,1	-0,1
40	0,0	5,0	3,3	6,4	0,5	-0,3



### ANEXO III

Tabla C1. Ordenada en el origen (a), pendiente (b), coeficiente de regresión ( $r^2$ ) y número de datos (n) para los ajustes a una recta de las variaciones de concentración en el interior de la cámara bentónica con el tiempo para el muestreo de invierno.

Estación		OD**	AT	CID	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>
CAM 1	a	20,09*	2565,0	2402,9	7,52	7,61
	b	0,0069*	0,123	0,190	0,0026	0,0083
	$r^2$	0,803	0,424	0,427	0,891	0,940
	n	454	6	6	5	6
CAM 2	a	21,88*	2454,0	2341,0	6,85	9,87
	b	0,0058*	0,198	0,266	0,0068	0,0135
	$r^2$	0,931	0,928	0,686	0,955	0,706
	n	397	5	5	4	5
CAM 3	a	12,77*	2374,5	2223,8	7,17	10,12
	b	0,0097*	0,188	0,247	-0,0030	0,0047
	$r^2$	0,833	0,721	0,748	0,912	0,880
	n	537	6	6	5	6
CAM 4	a	7,97*	2468,8	2280,8	7,50	10,01
	b	0,0327*	0,121	0,178	0,0062	0,0129
	$r^2$	0,903	0,584	0,593	0,764	0,948
	n	445	6	6	4	6
CAM 5	a	98,93	2408,5	2273,1	7,456	9,364
	b	-0,099	0,178	0,255	0,0030	0,0117
	$r^2$	0,803	0,731	0,906	0,911	0,964
	n	382	5	6	5	4
CAM 6	a	15,87*	2434,6	2276,6	7,69	8,47
	b	0,0099*	0,106	0,145	-0,0032	0,0055
	$r^2$	0,971	0,746	0,550	0,953	0,878
	n	445	5	5	5	6

\* Ajuste a una expresión exponencial del tipo  $y = y_0 + a \text{ EXP } (-b x)$

\*\* El ajuste de las variaciones de oxígeno con el tiempo se han realizado una vez que la señal del sensor se encuentra estabilizada (entre 15 y 30 min después del fondeo de la cámara bentónica)

Tabla C2. Ordenada en el origen (a), pendiente (b), coeficiente de regresión ( $r^2$ ) y número de datos (n) para los ajustes a una recta de las variaciones de concentración en el interior de la cámara bentónica con el tiempo para el muestreo de verano.

Estación		OD**	AT	CID	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>
CAM 1	a	209,1	2056,4	1788,3	6,42	10,09
	b	-0,185	0,175	0,244	-0,0037	0,0115
	$r^2$	0,996	0,391	0,974	0,706	0,790
	n	1536	4	4	5	4
CAM 2	a	148,6	2044,2	1889,7	5,04	8,44
	b	-0,150	0,197	0,435	0,0011	0,0131
	$r^2$	0,977	0,644	0,863	0,747	0,905
	n	660	5	6	6	6
CAM 3	a	173,0	1975,6	1741,8	5,43	8,21
	b	-0,170	0,141	0,334	-0,0020	0,0246
	$r^2$	0,969	0,405	0,829	0,780	0,954
	n	550	6	6	6	6
CAM 4	a	188,5	2064,0	1813,2	5,45	7,51
	b	-0,120	0,168	0,281	-0,0026	0,0097
	$r^2$	0,985	0,722	0,801	0,924	0,980
	n	560	5	5	6	5
CAM 5	a	159,8	2017,5	1841,7	5,624	9,420
	b	-0,130	0,253	0,293	-0,0025	0,0101
	$r^2$	0,921	0,780	0,835	0,916	0,821
	n	651	5	4	5	4
CAM 6	a	218,3	1949,2	1686,7	5,12	8,29
	b	-0,124	0,121	0,167	-0,0015	0,0066
	$r^2$	0,985	0,660	0,934	0,857	0,502
	n	571	5	5	5	5

\*\* El ajuste de las variaciones de oxígeno con el tiempo se han realizado una vez que la señal del sensor se encuentra estabilizada (entre 15 y 30 min después del fondeo de la cámara bentónica)

